КАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXXIII

ВЫПУСК 12 ДЕКАБРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1959

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редакционная коллегия:

В. Я. АНОСОВ, К. В. АСТАХОВ, А. П. БРОДСКИЙ, Г. К. БОРЕСКОВ, Я. И. ГЕРАСИМОВ, С. В. ГОРБАЧЕВ, Г. С. ЖДАНОВ, Л. А. НИКОЛАЕВ, Н. Н. СЕМЕНОВ, А. Н. ТЕРЕНИН, А. Н. ФРУМКИН, К. В. ЧМУТОВ

Главный редактор Я. И. ГЕРАСИМОВ

Заместители главного редактора С. В. ГОРБАЧЕВ, К. В. ЧМУТОВ

Отв. секретарь Л. А. НИКОЛАЕВ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXIII 1959 № 12

ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ И ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

I. ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ НИТРОГЛИЦЕРИНА

А. И. Сербинов

Хорошо известно [1—3], что изотермическое разложение многих взрывчатых веществ подчиняется мономолекулярному закону кинетики химических реакций, согласно которому скорость разложения прямо пропорциональна концентрации c реагирующего вещества:

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c, \tag{1}$$

откуда

$$k_1 = \frac{2{,}30}{t} \lg \frac{c_0}{c}. \tag{2}$$

Как известно, зависимость константы скорости мономолекулярных реакций от температуры выражается уравнением:

$$k_1 = Be^{-E/RT}, \tag{3}$$

где E — энергия активации в *кал/моль*, а предэкспонент B либо равен частоте валентных колебаний разрываемой связи ($\nu_0 = 10^{13}$—10^{14} сек.$^{-1}$) при $kT \gg h\nu_0$, либо $B = kT/h$ при $kT \ll h\nu_0$, где $k = 1{,}37 \cdot 10^{-16}$ *эрг/град* (постоянная Больцмана) и $h = 6{,}55 \cdot 10^{-27}$ *эрг·сек* (постоянная Планка) [4].

Однако С. З. Рогинский [1, 5] впервые обратил внимание на то, что экспериментальные значения предэкспонента для мономолекулярного изотермического разложения многих взрывчатых веществ на много порядков превышают приведенное выше теоретическое значение, достигая 10^{20}—10^{27} сек.$^{-1}$ при довольно большом значении энергии активации (50 *ккал/моль*). Такие большие значения предэкспонента считались с тех пор характерной особенностью разложения взрывчатых веществ [6], хотя для мономолекулярного разложения метилнитрата в газовой фазе А. Я. Апин, О. М. Тодес и Ю. Б. Харитон [3] нашли нормальное значение предэкспонента ($B \approx 10^{14}$).

Нормальное значение предэкспонента обычно получают также и при изотермическом мономолекулярном разложении взрывчатых веществ в растворах [7] или в аппаратуре, обеспечивающей хороший теплоотвод [8].

Еще более неясным является вопрос о величине предэкспонента при исследовании взрывчатых веществ по методу теплового взрыва. Теория теплового взрыва, разработанная Н. Н. Семеновым [9, 10] и развитая О. М. Тодесом [11], приводит к зависимости адиабатического запаздывания воспламенения от температуры в виде:

$$\tau_i = Ae^{E/RT}, \tag{4}$$

или в логарифмической форме:

$$\lg \tau_i = \frac{E}{4{,}57T} + \lg A, \tag{5}$$

где E — энергия активации, а константа A является величиной, обратно пропорциональной (с некоторым коэффициентом пропорциональности) предэкспоненту B в уравнении (3). Коэффициент пропорциональности между A и B зависит от доли α разложившегося за время τ_i взрывчатого вещества. Принимая по А. Я. Апину [12] или А. Я. Апину, О. М. Тодесу и Ю. Б. Харитону [3], что за τ_i разлагается соответственно 5 или 10% навески взрывчатого вещества и считая согласно Н. Н. Семенову [13], что τ_i вследствие экспоненциальной зависимости скорости реакции от температуры связано главным образом со временем реакции при начальной температуре, можно по уравнению (2) написать

$$\tau_i \approx \frac{10^{-1}}{k_1} \quad (\alpha = 0{,}1),$$

$$\tau_i \approx \frac{0{,}5 \cdot 10^{-1}}{k_1} \quad \alpha = 0{,}05) \qquad (6)$$

Подставив в (6) выражение для k_1 из уравнения (3) и сопоставляя полученное с уравнением (5), получим

$$A \approx \frac{10^{-1}}{B} \quad \text{при } \alpha = 0{,}1,$$

$$A \approx \frac{0{,}5 \cdot 10^{-1}}{B} \quad \text{при } \alpha = 0{,}05. \qquad (7)$$

Таким образом, теоретическое значение предэкспонента A из уравнения температурной зависимости запаздывания воспламенения теплового взрыва должно быть порядка $10^{-14} - 10^{-15}$ сек. (В этом выводе мы вследствие малой величины предвзрывного саморазогрева $RT_0^2/E \approx 10°$ С; считаем, что средняя температура за время τ_i из-за экспоненциальной зависимости очень близка к начальной температуре T_0.)

Из уравнения (5) видно, что между логарифмом запаздывания воспламенения и обратной величиной абсолютной температуры должна быть прямолинейная зависимость, из которой можно вычислить энергию активации E и предэкспонент A.

Однако экспериментальные результаты часто не укладываются в прямолинейную зависимость, а дают кривую, которую аппроксимируют иногда в виде двух прямых, имеющих разный наклон. Последнее обстоятельство приводит к тому, что для одного и того же взрывчатого вещества получаются два разных значения энергии активации для весьма близких областей температуры, что иногда считают указанием на изменение с температурой механизма разложения взрывчатого вещества. При определении температурной зависимости запаздывания воспламенения авторы обычно ограничиваются вычислением энергии активации и не приводят значений предэкспонента [14, 15]. Однако значения предэкспонента A, вычисленные нами для ряда взрывчатых веществ по экспериментальным данным [14], как это видно из таблицы, на много порядков отличаются от указанного выше теоретического значения. Область высоких температур характеризуется сравнительно малыми значениями энергии активации E_1, в то время как низкие температуры, наоборот, характеризуются весьма высокими значениями энергии активации E_2. Особенно выделяется в этом отношении этилендинитрамин, у которого E_2 больше E_1 в восемь раз, а отношение величин предэкспонентов достигает фантастической величины $10^{35} - 10^{38}$.

Нам представляется, что столь большие колебания значений энергии активации и величин предэкспонента не являются особым свойством, присущим взрывчатым веществам, но что это может явиться следствием ка-

Таблица 1

Значения кажущихся энергий активации E_1 и E_2 и соответствующие им величины предэкспонентов A_1 и A_2 для областей высокой и низкой температуры

Название взрывчатого вещества	Высокая температура		Низкая температура	
	E_1	$\lg A_1$	E_2	$\lg A_2$
Пентаэритрит-тетранитрат	22,8	—10,1	51,1	—23,3
Нитроклетчатка (12,6 и 13,4% N)	26,5	—10,5	67,0	32,7
Гремучая ртуть	20,2	— 8,6	58,0	—28,3
Диазодинитрофенол	29,0	—13,6	48,0	—24
Этилендинитрамин	10,0	— 4,6	80(85)	—39,6(—42,3)

х-либо систематических отклонений результатов экспериментов вследствие наложения на изучаемое явление постоянно действующих факторов, кажающих истинный ход процесса.

Нахождение же уравнения температурной зависимости запаздывания спламенения в виде $\tau_i = Ae^{E/RT}$ по экспериментальным значениям τ_i является, по существу, далекой экстраполяцией в отношении величины предспонента A, поскольку измеряемые на опыте величины τ_i изменяются ычно на 1 — 2 порядка и по абсолютной величине при опытах, напри-р в ампулах. составляют 10^2 — 10^3 сек.; теоретическое же значение предспонента, как указывалось, должно быть порядка 10^{-14} — 10^{-15} сек. приведенного примера ясно, что здесь из измерений на одном порядпроизводится в отношении величины A экстраполяция на 16 — 18 подков. Всякая же далекая экстраполяция при наличии в экспериментальх измерениях даже небольшой систематической ошибки может привеи к совершенно неверным результатам. По-видимому, указанный выше оомный разброс для некоторых взрывчатых веществ в значениях предспонента A связан с наличием систематических ошибок в эксперименльных измерениях.

Нам представлялось целесообразным для уменьшения степени экстраляции, а следовательно, и нахождения более надежных величин кинеческих параметров — энергии активации и предэкспонента — возможно ее расширить пределы исследования. Для этой цели автором были проены измерения температурной зависимости запаздывания воспламенея нитроглицерина, взятого в качестве модельного взрывчатого веще-а, при изменении τ_i в 100 000 раз.

На рис. 1 в координатах $\lg \tau_i - 1/T$ сопоставлены все, имевшиеся в шем распоряжении, экспериментальные результаты по изотермическому зложению и тепловому взрыву нитроглицерина. Кривые *1* — *3* представ-ют опыты автора по определению τ_i при подаче капли нитроглицери-весом в 10 *мг* соответственно в коническую колбу объемом в 250 *мл* стеклянные пробирки диаметром в 24 и 7 *мм*, находившиеся для равмерности температуры в нагретом толстостенном медном блоке. Кривая построена по опытам, в которых медная пробирка диаметром в 6 *мм* навеской нитроглицерина в 3 *мг* погружалась в нагретую металлическую ню [14]. Кривые *5*, *6* и *7* относятся к опытам автора по тепловому рыву навесок нитроглицерина в 36, 350 и 700 *мг* соответственно, запаянх в прочные стеклянные ампулы объемом в 11 *мл*. Прямая *8* построе-по опытам А. Я. Лукина [16], относящимся к взрыву навесок нитроцерина в 120 *мг*, запаянных в стеклянные ампулы объемом в 2,5 *мл*. ямые *9* и *10* представляют соответственно времена разложения 5 и 10% вески нитроглицерина, пересчитанные нами из значений констант ско-

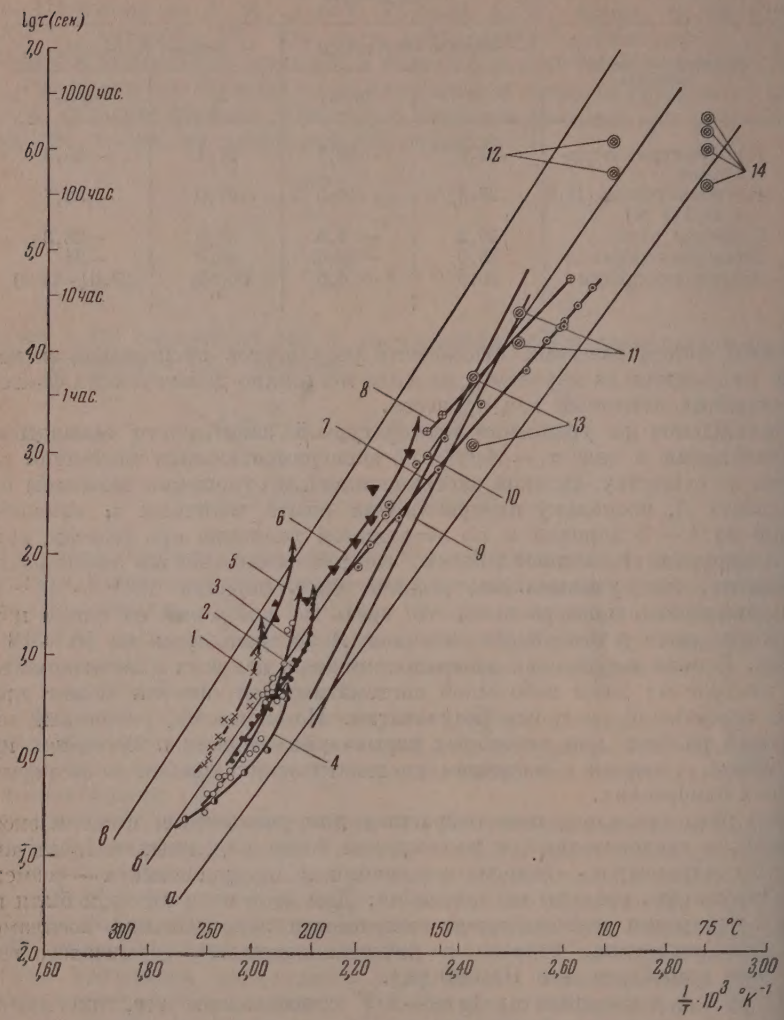


Рис. 1. Зависимость запаздывания воспламенения и времени изотермического разложения нитроглицерина от температуры: *а* — $E = 33$ *ккал/моль*; *б* — $E = 35$ *ккал/мо*; *в* — $E = 37$ *ккал/моль*. *1—3* — данные автора (τ_i в конической колбе объемом 250 и в пробирках ⌀ 24 и 7 *мм*, соответственно); *4* — работа [14] (τ_i в медной трубке диаметром 6 *мм*); *5—7* — данные автора (τ_i в запаянных ампулах объемом 11 *мл* с навесками 35, 350 и 700 *мг*, соответственно); *8* — работа [16] (τ_i в запаянных ампулах объемом 3 *мл* и навеской 120 *мг*); *9—10* — работа [1] (время изотермического разложения 5 и 10% навески, соответственно); *11*, *12* — работа [17] (время изотермического разложения 5 и 10% навески, соответственно); *13* — работа [6] (время изотермического разложения 10% навески и время достижения максимальной скорости разложения); *14* — работа [18] (время изотермического разложения 0,1; 28; 54 и 75% навеск

сти изотермического разложения, приведенных в работе С. З. Рогинского и Л. И. Сапожникова [1]. Точки *11* и *12* представляют результат кого же пересчета данных К. К. Андреева и А. П. Глазковой [17]. очки *13* относятся ко времени разложения 10% навески (нижняя точка) ко времени достижения максимальной скорости разложения по данным ауриной ([6], стр. 72).

Точками *14* обозначены времена разложения соответственно 0,1, 28, и 75%, навески нитроглицерина в 10 *г* при 75°С, взятые из монографии Ф. Наума [18].

Видно, что все экспериментальные результаты, несмотря на очень льшое различие в наклонах отдельных прямых, а следовательно, и вычисленных по ним энергиям активации, лежат в одной полосе, соответвующей энергии активации в 35 *ккал/моль*. Ни одна серия опытов не выдит за пределы теоретических граничных прямых, соответствующих ергии активации в 33 и 37 *ккал/моль*, при теоретическом значении предспонента A, равном $10^{-14,9}$ сек. Последнее значение вычислено нами из стоты валентных колебаний группы NO_2 в нитроэфирах [19], равной 80 *см*$^{-1}$, в принятом выше предположении, что τ_i соответствует времени отермического разложения 5% навески нитроглицерина [см. уравнеe (7)]. (Предположение о разложении за τ_i 10% навески привело бы снижению энергии активации на 0,5 *ккал/моль* и к значению предэкспонта A, равному $10^{-14,6}$ сек., и несколько худшему расположению экспериментального материала относительно граничных прямых.)

Для суждения о возможных причинах систематического отклонения которых экспериментальных результатов от прямой с $E = 35$ *ккал/моль* едует обратить внимание, что зависимость $\lg \tau_i$ от $1/T$ вместо прямых, как ого требует теория адиабатического теплового взрыва, представлена ивыми (*1—6*). Видно, что по мере приближения к границе воспламенеия, указанной стрелкой на верхнем конце каждой кривой, экспериментальные значения τ_i отклоняются от прямой, по-видимому, вследствие еличения роли теплопотерь, так что процесс разложения нитроглицери все более отклоняется от адиабатических и приближается к изотермическим условиям. Что касается отклонения от прямой в области малых ачений τ_i, особенно хорошо видимых на кривых *2* и *4*, то оно, как уже мечали С. З. Рогинский и А. Я. Лукин [20], является следствием наложения времени прогрева и испарения капли нитроглицерина на истинное ачение запаздывания воспламенения теплового взрыва в газовой фазе.

Пологий ход ($E = 25$ *ккал/моль*) прямых *7* и *8*, также относящихся к пловому взрыву нитроглицерина в запаянных ампулах, вероятно, явется следствием двух причин—при относительно малых значениях τ_i азывается влияние времени прогрева ампул, при больших τ_i, измеряеых часами, уменьшение экспериментальных величин τ_i, по сравнению с идаемыми при $E = 35$ *ккал/моль*, возможно, является результатом автотализа. По нашим опытам автокатализ, даже при оптимальной добав (10%) наиболее эффективного катализатора — воды — сводится к ижению энергии активации разложения нитроглицерина на 2— *ккал/моль*, а не на 25 *ккал/моль* [21]. Вследствие автокатализа отклоются от основной прямой с $E = 35$ *ккал/моль* и часть точек *14* при больх глубинах превращения (28, 54 и 75%).

Крутой ход прямых *9* и *10*, соответствующий энергии активации *ккал/моль* и предэкспоненту 10^{-21} сек., может являться результатом к систематического и прогрессивного саморазогрева навески нитроицерина по мере повышения начальной температуры опыта (о наличии моразогрева упоминают и сами авторы [1], стр. 88), так и автокатализа, скольку авторы в опытах при наиболее высоких температурах отбравали константы, вычисленные по начальной стадии разложения, и исльзовали значения константы скорости, вычисленные при более глуком разложении ([1], стр. 89). Поскольку мономолекулярное разложе-

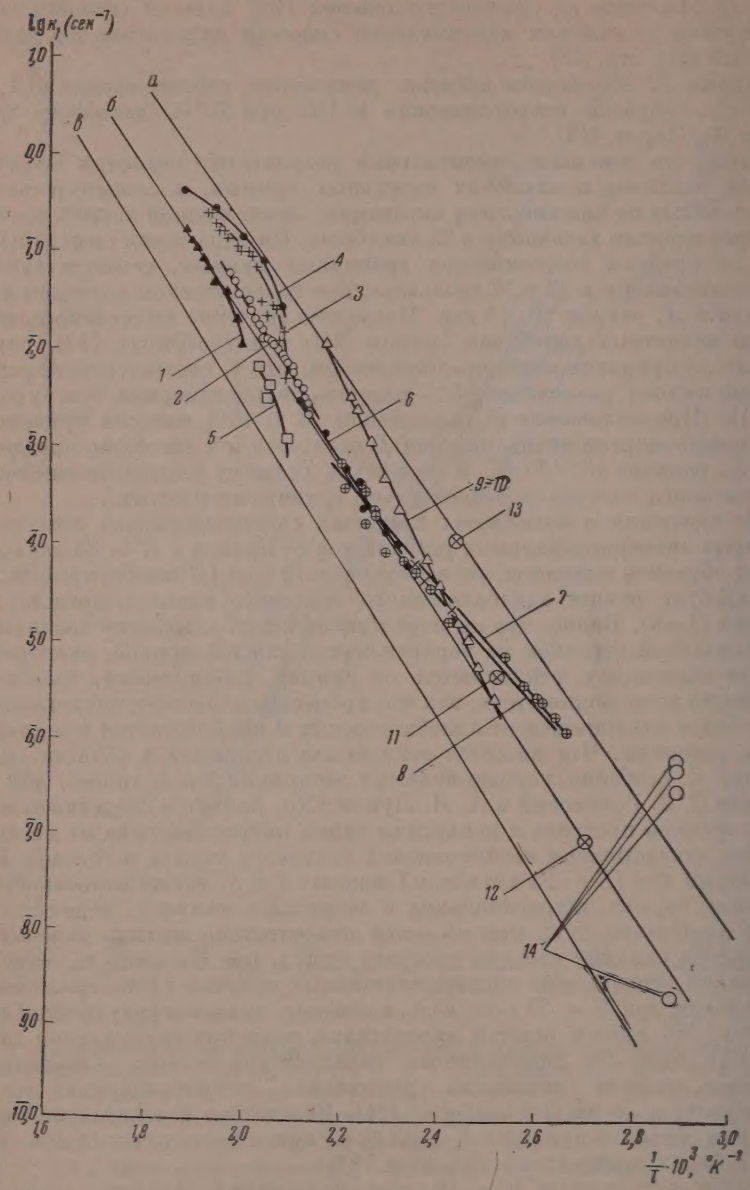


Рис. 2. Зависимость константы скорости мономолекулярного разложения нитроглицерина от температуры. (Обозначения те же, что и на рис. 1. Значения k_1 для кривых *1—8* подсчитаны по уравнению (6) при $\alpha = 0{,}05$)

е является следствием возбуждения и перераспределения энергии ва-нтных колебаний связей в молекуле, то ожидать действительных клонений от мономолекулярного закона разложения взрывчатого веще-за можно только при временах, соизмеримых со временем возбуждения лебательных степеней свободы, т. е. при временах порядка 10^{-6}—$^{-8}$ сек. [22].

Все приведенные на рис. 1 экспериментальные результаты представ-ны на рис. 2 в координатах $\lg k - 1/T$, для чего мы воспользовались иближенным соотношением τ_i, и константы скорости изотермического зложения взрывчатого вещества при начальной температуре опыта, иведенном в уравнении (6). Нумерация кривых такая же, как и на с. 1, за исключением того, что прямые *9* и *10* рис. 1 теперь, естественно, едставлены одной прямой, а каждые две точки *11*, *12* и *13* рис. 1 на рис. 2 означены одной точкой, поскольку каждой данной температуре соответ-вует одно значение константы скорости изотермического разложения сли нет автокатализа). Четыре точки *14* рис. 1 на рис. 2 также представ-ны четырьмя точками, поскольку при наиболее глубоком превращении 3, 54 и 75% разложения) процесс несколько ускорился вследствие ав-катализа.

Точка же, соответствующая начальной стадии разложения (0,1%), ень хорошо укладывается на основную прямую $E = 35$ *ккал/моль*. ова видно, что все эксперименты группируются около прямой с $E =$ 35 *ккал/моль*. Для определения границ отклонения отдельных серий опы-в от основной прямой здесь, так же как и на рис. 1, приведены теорети-ские прямые с заданным значением энергии активации в 33 и 37 *ккал/моль* и теоретическом значении предэкспонента B, равном в этом случае, согласии с общей теорией мономолекулярных реакций, частоте валент-ых колебаний группы—NO_2 в нитроэфирах—1280 *см*$^{-1}$, что соответству-$4 \cdot 10^{13}$ сек.$^{-1}$.

Причины отклонений некоторых серий опытов от средней прямой с = 35 *ккал/моль* были уже упомянуты при обсуждении рис. 1. Видно, о экспериментальные результаты, несмотря на упомянутые отклонения -за влияния физических факторов и автокатализа, хорошо удовлетворя-т уравнению мономолекулярного разложения нитроглицерина в виде:

$$k_1 = 10^{13,6} e^{-35000/RT}, \tag{8}$$

теоретическим значением предэкспонента и энергией активации в 35± 1 *ккал/моль*, близкой к величине энергии связи в этилнитрате ([4], стр. 209) энергии активации нитратов и нитритов [23].

Считаю своим приятным долгом выразить благодарность акад. Н. Н. Се-нову и чл.-корр. АН СССР К. И. Щелкину за интерес к работе и ценные мечания.

Выводы

Показано, что как данные этой работы по тепловому взрыву нитроглицерина, так и имеющиеся в литературе данные по мономолекулярному, зотермическому разложению и по тепловому взрыву нитроглицерина, кватывающие изменение скорости разложения в 10^7 раз, хорошо описы-аются температурной зависимостью константы скорости мономолекуляр-ого разложения (8) с нормальным значением предэкспонента, равным арактеристической частоте валентных колебаний группы NO_2 в нитро-эирах и энергией активации, равной энергии разрываемой связи —O—NO_2).

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
6.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Рогинский и Л. И. Сапожников, Ж. физ. химии, II, 80 1931.
2. W. E. Garner, Chemistry of the Solid State, Butterworths Scientific Publ cations, 1955.
3. А. Я. Апин, О. М. Тодес, Ю. Б. Харитон, Ж. физ. химии, 8, 872 1936.
4. Т. Котрелл, Прочность химических связей, ИИЛ, 1956, стр. 55.
5. С. З. Рогинский, Phys. Z. Sowj., 1, 640, 1932.
6. К. К. Андреев, Термическое разложение и горение взрывчатых веществ, Гос энергоиздат, 1957.
7. A. J. B. Robertson, J. Soc. Chem. Industr., 67, 221, 1948.
8. A. J. B. Robertson, Trans. Faraday Soc., 44, 677, 977, 1948.
9. Н. Н. Семенов, Z. Physik, 48, 571, 1928.
10. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимтехиздат, 1934.
11. О. М. Тодес, Ж. физ. химии, 13, 868, 1939.
12. А. Я. Апин, Сборник статей по теории взрывчатых веществ, Оборонгиз, 1940 стр. 106.
13. Н. Н. Семенов, Изв. АН СССР, Отд. техн. н., № 5, 708, 1953.
14. H. Henkin and R. McGill, Industr. and Engng Chem., 44, 1391, 1952
15. К. К. Андреев, Сборник статей по теории взрывчатых веществ, Оборонгиз 1940, стр. 134.
16. А. Я. Лукин, Ж. физ. химии, III, 406, 1932.
17. К. К. Андреев и А. П. Глазкова, Докл. АН СССР, 105, 286, 1955
18. Ф. Наум, Нитроглицерин и нитроглицериновые взрывчатые вещества ГХТИ, М.—Л., 1934.
19. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. М. Степанов, Колебания молекул, ГИТТЛ, М.—Л., 1949, т. II; К. В. Ф. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, ИИЛ, М., 1952.
20. С. З. Рогинский и А. Я. Лукин, Acta phys. chim. URSS, 2, 385 1935.
21. С. З. Рогинский и А. М. Магид, Ж. физ. химии, 2, 263, 1931.
22. Л. Бергман, Ультразвук, ИИЛ, М., 1956, стр. 326.
23. Peter Gray, 5th Symposuim on Combustion, 535, 1954.

THERMAL EXPLOSION AND ISOTHERMAL DECOMPOSITION OF EXPLOSIVES. I

A. I. Serbinov (Moscow)

Summary

The paper gives the dependence of the reaction rate constant on temperature fo monomolecular decomposition of explosives (8) when the value of the pre-exponent sacto is normal and equal to the characteristic frequency of valence vibration of the NO_2 grou in nitroethers, and the activation energy is equal to the ruptured bond energy ($-O-NO_2$)

Conforming to this dependence are both the data on thermal explosion of nitrogly cerin given in the paper and published information on monomolecular isothermal decompo sition and thermal explosion of nitroglycerin, which covers as wide a range of decompo sition rate variation as 10^7 fold.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
. XXXIII 1959 № 12

ИЗУЧЕНИЕ ПАССИВНОГО ЖЕЛЕЗНОГО ЭЛЕКТРОДА ПУТЕМ ИЗМЕРЕНИЯ ЕГО ЕМКОСТИ ДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

А. М. Сухотин и К. М. Карташова

В работах Бонхефера, Франка, Феттера и Вайля неоднократно выска-ывалось предположение о том, что при активировании железа в кислых астворах происходит электрохимическое восстановление вещества пасси-ирующей пленки до металлического железа (см. [1,2]). Факт, что стандарт-ые потенциалы восстановления всех известных окислов железа до ме-алла лежат примерно на 0,6 V ниже потенциала активирования, Феттер Вайль [3—5] объясняют существованием большого омического падения апряжения в пленке. Такой подход привел авторов к выводу, что удель-ое сопротивление вещества пленки должно быть очень велико ($\sim 10^{12}$ 2*см*), и пленка должна обладать диэлектрическими свойствами. Этот ывод противоречит как экспериментальным данным прежних работ Бон-ефера, Франка, Феттера и Вайля (см. [1]), так и результатам наших работ 6—8], показывающих, что пассивирующая пленка на железе, состоя-ая, по-видимому, из магнитной окиси железа, обладает высокой элек-ронной проводимостью. С целью изучения электрических свойств пас-ивирующей пленки были проведены измерения емкости и поляризацион-ого сопротивления железного электрода в области потенциалов от 1,7 о —0,3 V. Для этого был использован динамический метод измерений 9], позволяющий получить кривую C—φ, относящуюся к определенному остоянию поверхности электрода, определяемому исходным потенциалом, ри котором сформировалась пассивирующая пленка.

Исследуемый электрод изготовлялся из железа Армко. Поверхность го была равна 0,1 *см*². Электролитом служила 1 N H_2SO_4 (в связи с чем рименялся первый вариант методики [9]).

Железный электрод пассивировался в 70%-ной HNO_3 и под анодным апряжением вносился в ячейку с раствором. Электролит в ячейке много-ратно менялся (электрод при этом не обнажался). Перед опытами элек-род длительно выдерживался при различных потенциалах (1,76; 1,67; .20; 1,00; 0,915 и 0,70 V). В момент выключения анодной поляризации втоматически включался катодный поляризующий ток $i = 1{,}5$ mA/*см*² начиналась съемка осциллограммы. Электрод активировался в течение екунды.

На рис. 1 показано изменение потенциала φ емкости C и поляриза-ионного сопротивления R железного электрода в течение опыта, начав-егося от исходного потенциала 1,67 V. Рассчитанная из этих данных ависимость C и R от φ изображена на рис. 2.

Вид кривой C—φ в области пассивного состояния железа $\varphi > 0{,}4$ V апоминает обычные кривые такого рода для нерастворяющихся метал-ов в достаточно концентрированных растворах.

Резкий максимум в области потенциалов 0,1—0,3 V, безусловно, связан активированием железа. Подъем кривой в области отрицательных потен-иалов связан, по-видимому, с выделением водорода.

Кривые C—φ и R—φ, полученные при других исходных потенциалах 1,20; 1,00; 0,915 и 0,70 V), в пределах ошибок опыта ($\pm 10\%$) совпали с ривыми, изображенными на рис. 2. Из этого следует, что в наших экспе-иментах значения C и R во всей изученной области потенциалов не за-

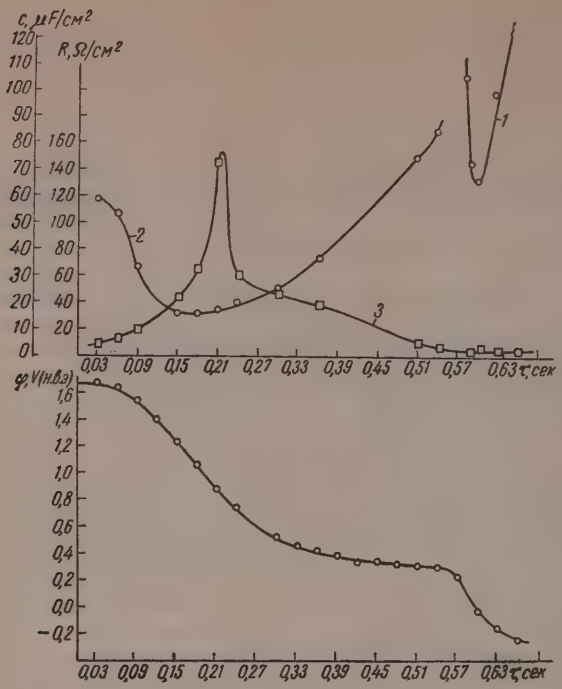


Рис. 1. Изменение: *1* — потенциала, *2* — емкости и *3* — поляризационного сопротивления железного электрода при активировании его в 1 *N* H_2SO_4 катодным током $i = 1.5$ mA/см². Исходный потенциал $\varphi = 1{,}67$ V

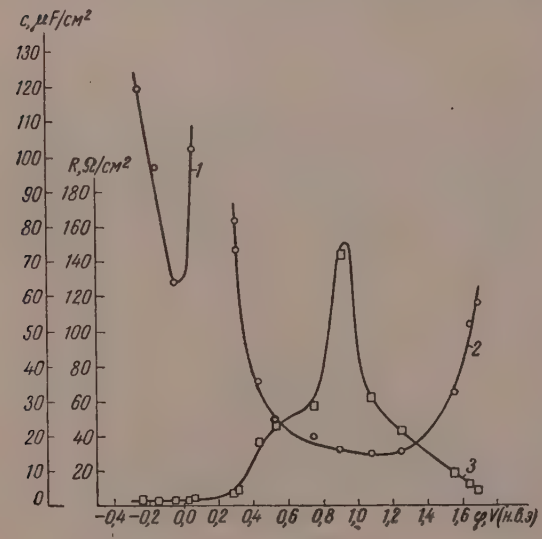


Рис. 2. Зависимость: *1* — потенциала; *2* — емкости и *3* — поляризационного сопротивления железного электрода от его потенциала (1 *N* H_2SO_4)

висели от того, при каком исходном потенциале была сформирована пассивирующая пленка на железе.

Франком и Вайлем установлено [10], что толщина пассивирующей пленки тем больше, чем выше потенциал, при котором пленка сформирована. Известно также [3—5, 10, 11], что рост и растворение пленки — процессы медленные, длящиеся часами. Поэтому быстрое изменение потенциала пассивного железного электрода, вызванное резким изменением плотности поляризующего тока, не сопровождается заметным изменением толщины пассивирующей пленки.

Следовательно, в наших опытах, начинавшихся при различных исходных потенциалах, измерялись емкость и сопротивление электродов, покрытых пленками разной толщины, причем в каждом из опытов при потенциалах $\varphi \geqslant 0{,}6$ V толщина пленки оставалась практически постоянной. Совпадение во всех опытах кривых C—φ и R—φ показывает, что ни емкость, ни поляризационное сопротивление электродов не зависят от толщины пленки. Это возможно только в том случае, когда пленка обладает высокой электронной проводимостью и величина C является дифференциальной емкостью находящегося в растворе ионного двойного слоя.

Полученные данные несовместимы с допущением о диэлектрических свойствах пассивирующей пленки, а следовательно, и с предположением о большом омическом падении напряжения в ней.

Такой вывод противоречит упомянутым выше взглядам Феттера и Вайля и делает более вероятным другое объяснение природы процесса активирования железа [6—8].

Выводы

1. Динамическим методом исследованы зависимости C—φ и R—φ для железных электродов, покрытых пассивирующими пленками разной толщины, в 1 N H_2SO_4.

2. Совпадение полученных кривых показывает, что пассивирующая пленка на железе обладает высокой электронной проводимостью.

3. Отсутствие диэлектрических свойств пассивирующей пленки согласуется с высказанным ранее [6—8] предположением о природе процесса активирования железа и противоречит взглядам Феттера и Вайля [3—5] на это явление.

Государственный институт прикладной химии
Ленинград

Поступила
3.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Сухотин, Успехи химии, 25, 312, 1956.
2. Сборник переводов статей из иностранной периодической литературы, «Коррозия металлов». 3. Коррозия нержавеющих сталей и вопросы пассивности, ИИЛ, 1957.
3. K. J. Vetter, Z. Elektrochem., 58, 230, 1954.
4. K. J. Vetter, Z. phys. Chem. N. F. 4, 165, 1955.
5. K. G. Weil, Z. Elektrochem., 59, 711, 1955.
6. А. М. Сухотин, К. М. Карташова, Ж. физ. химии, 31, 1256, 1957.
7. А. М. Сухотин, К. М. Карташова, Ж. физ. химии, 32, 1632, 1958.
8. А. М. Сухотин, К. М. Карташова Ж. физ. химии, 32, 2068, 1958.
9. А. М. Сухотин, К. М. Карташова, Ж. физ. химии, 33, 2145, 1959.
10. U. F. Franck, K. G. Weil, Z. Elektrochem., 56, 814, 1952.
11. K. G. Weil, K. F. Bonhoeffer, Z. phys. Chem. N. F. 4, 175, 1955.

INVESTIGATION OF THE PASSIVE IRON ELECTRODE BY DYNAMIC MEASUREMENT OF ITS CAPACITANCE

A. M. Sukhotin, K. M. Kartashova (Leningrad)

Summary

The C—φ and R—φ relations for iron electrodes coated with passivating films of various thickness have been investigated in 1N H_2SO_4 with the aid of a dynamic method.

Coincidence of the curves obtained shows that the passivating film on iron possesses a high electronic conductivity.

The absence of dielectric properties of the passivating film is in agreement with the previously expressed assumption (6—8) as to the nature of the activation process of iron, and in discord with the views of Vetter and Weil (3—5) on this phenomenon.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 12

О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ДЕСУЛЬФУРАЦИИ ЧУГУНА ШЛАКАМИ СИСТЕМЫ $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$

В. В. Соснин, О. В. Травин и Е. Н. Ярхо

Современные металлургические процессы в производственных условиях в большинстве случаев не достигают состояния равновесия. Многочисленными лабораторными исследованиями установлено, что показатели распределения серы, фосфора, кремния, марганца и других примесей между шлаком и металлом значительно отличаются от наблюдаемых в производственных условиях [1—3]. Если бы даже в производственных агрегатах и удавалось достигать равновесия, то это не исключило бы необходимости исследования кинетики металлургических процессов, поскольку технологически выгодно интенсифицировать работу печей. В промышленных агрегатах состав реагирующих фаз непрерывно меняется, что свидетельствует о протекании процессов в кинетическом режиме. Отсюда вытекает важность теоретических и экспериментальных исследований в области кинетики металлургических реакций и, в частности, кинетики десульфурации.

До настоящего времени опубликовано ограниченное число работ, посвященных этому вопросу, в силу значительных методических трудностей, возникающих при проведении экспериментальных исследований.

Экспериментальная часть

В данной работе было уделено большое внимание устранению недостатков, которые имели место в ранее проводившихся исследованиях как наших, так и других авторов. К таким недостаткам, в первую очередь, следует отнести ошибки, возникающие за счет измерений температуры оптическим пирометром. Погрешности измерения температуры оптическим пирометром с исчезающей нитью зависят от многих факторов: выделения дыма, состояния поверхности шлака и геометрических условий. Таким образом точность измерения температуры, при наличии указанных факторов, не превышает $\pm 10°$. При отсутствии автоматической регулировки температуры на высокочастотном генераторе можно обеспечить стабильность температуры лишь в пределах $\pm 15—20°$.

Нами для контроля и регулировки температуры были использованы термопары «ЦНИИЧМ-1», выбор которых был обусловлен рядом их преимуществ по сравнению с обычно применяемыми Pt — PtRh термопарами: наличие постоянного и большого изменения термо-э. д. с. с температурой в рабочем интервале, весьма низкая термо-э. д. с. при комнатных температурах, а также более высокий предел измеряемой температуры и некоторые другие. Для автоматической регулировки температуры в качестве датчика использовался термостолбик из семи последовательно соединенных термопар, одна из которых служила контрольной. Необходимость применения термостолбика диктовалась соображениями, связанными с чувствительностью электронного терморегулятора [4].

Горячие спаи термостолбика, армированные соломкой из плавленого глинозема, помещали в специальный молибденовый чехол. Выбор молибдена в качестве материала для чехла был обусловлен его высокой температурой плавления, стойкостью к воздействию углерода тигля, а также необходимостью экранировки термопары от индукционной наводки.

Для обеспечения стабильности работы термопар они были помещены в защитную атмосферу очищенного и осушенного водорода, предохраняющую их от окисляющего

действия атмосферного кислорода. Молибденовый чехол, в котором помещаются горя-ие спаи термопар, герметически соединяется с массивным медным блоком через про-межуточную трубу. Холодные спаи термопар находились в медной трубе, расположен-ной за теплоотводящим медным блоком. Такое размещение термопар и наличие интен-сивного теплоотвода через медный блок обеспечивают относительно низкую температу-ру холодных спаев.

Градуировка термопар производилась по двум реперным точкам, соответствующим температурам плавления цинка и меди. Последние плавились в графитовых тиглях, служивших и для проведения опытов по десульфурации.

Для проведения опытов было необходимо приготовить синтетический чугун и шла-ки различного состава. Синтетический чугун получали сплавлением электролитиче-ского или карбонильного железа в графитовом тигле с не-обходимым количеством углерода и серы. Сульфид железа вводили по достижении расплавом требуемой температу-ры. Расплав выдерживали еще 15 мин. при заданной температуре и вводили сплав, содержащий изотоп серы S^{35}. После кратковременного перемешивания чугун гранули-ровали в воде. Полученный сплав просушивали под вы-тяжкой.

Для приготовления шлаков использовали химически чистые препараты. Точное соответствие составов шлака заданному анализу достигалось путем выплавления боль-шого количества исходного шлака, который анализирова-ли, и подшихтовкой небольших количеств соответствую-щих окислов получали переплавлением шлаки заданных составов. Таким способом были получены шлаки, со-ставы которых приведены в табл. 1.

Опыты проводились в атмосфере CO, в графитовых тиглях, устройство и размеры которых показаны на рис. 1. Температура измерялась при помощи оптического пирометра и термопар — ЦНИИЧМ-1. В четыре ячейки тигля помещали по 150 *г* чугуна с содержанием серы 0,3%. Чугун расплавляли и по достижении заданной температуры выдерживали в течение 30 мин. Затем отбирали исходные пробы металла насасыванием в кварцевую трубку, и в каж-дую ячейку вводили по 25 *г* шлака определенного состава.

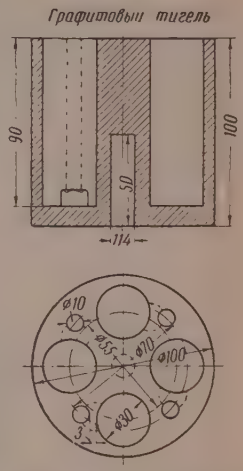


Рис. 1. Схематическое устройство графитового тигля

В одну ячейку постоянно вводили стандартный шлак № 0 (табл. 1) с целью получения данных о воспроизводимости условий опыта для каждой серии шлаков. Падение тем-пературы, вызванное введением шлаков, достигало 70°, однако через 10—15 мин. температура системы восстанавли-валась. Продолжительность плавок, в зависимости от температуры, находилась в пределах от 150 до 500 мин. Отбор проб производился через строго фиксированные промежутки времени, продолжительность которых зависела от температуры опыта.

В табл. 2 приведены данные по десульфурации чугуна шлаком № 0 в ин-тервале температур 1396—1628°. Из рассмотрения таблицы видно резкое влияние температуры на скорость процесса. Зависимость концентрации серы в чугуне от времени при использовании шлака № 0 показана на рис. 2. Соответствующие данные для других шлаков представлены в табл. 3—7.

Таблица 1

№ шлака	% CaO	% SiO_2	% Al_2O_3	% MgO
1	51,92	38,09	10,28	—
2	42,36	38,20	19,49	—
3	31,36	38,52	29,54	—
4	41,64	48,84	10,06	—
5	32,36	58,00	10,04	—
0	48,46	1,00	46,12	6,10

С уменьшением основности шлаков разброс точек значительно возра-стает. Это связано в первую очередь с уменьшением скорости процесса.

Для оценки энергии активации процесса десульфурации экспериментальные результаты представлены в координатах логарифм «кажущей-

Таблица 2

Время, мин.	% S в металле от исходного	lg [% S]	Время, мин.	% S в металле от исходного	lg [% S]	Время, мин.	% S в металле от исходного	lg [% S]	Время, мин.	% S в металле от исходного	lg [% S]	Время, мин.	% S в металле от исходного	lg [% S]	Время, мин.	% S в металле от исходного	lg [% S]
1396° C			1431° C			1475° C			1475° C			1512° C			1517° C		
0′0″	100,0	2,00	0′00″	100,0	2,0	5′07″	100,0	2,00	0′00″	100,00	2,00	0′00″	100,00	2,00	0′00″	100,00	2,00
15′00″	83,3	1,908	17′20″	69,7	1,843	15′27″	74,3	1,871	26′32″	48,8	1,689	15′00″	76,7	1,855	15′00″	63,7	1,804
40′00″	69,3	1,829	40′03″	44,6	1,650	50′08″	34,8	1,542	45′20″	32,4	1,511	30′00″	62,4	1,795	30′00″	40,77	1,602
65′00″	56,7	1,742	65′22″	33,2	1,508	75′00″	22,2	1,344	75′00″	19,4	1,288	45′00″	34,7	1,540	45′05″	22,65	1,360
100′00″	33,4	1,512	100′00″	13,2	1,119	100′20″	12,7	1,104	100′00″	10,03	1,020	60′00″	26,4	1,422	60′01″	16,70	1,223
160′00″	17,7	1,238	150′55″	5,8	0,714	125′05″	8,02	1,904	125′00″	5,82	0,765	75′05″	17,0	1,232	—	—	—
200′00″	12,3	1,078	200′44″	3,6	0,557	150′15″	4,71	0,674	150′10″	4,15	0,618	100′26″	7,9	0,898	—	—	—
250′00″	6,9	0,826	252′19″	2,25	0,352	174′47″	2,93	0,467	176′10″	2,74	0,438	125′00″	5,1	0,707	—	—	—
						203′33″	2,34	0,367	203′40″	2,27	0,356	—	—	—	—	—	—
1525° C			1557° C			1575° C			1567° C			1628° C					
0′30″	100,0	2,00	0′00″	100,0	2,00	5′00″	100,0	2,00	0′00″	100,0	2,00	0′00″	100,0	2,00			
25′00″	59,0	1,707	10′00″	43,4	1,638	19′30″	47,7	1,678	15′08″	94,4	1,975	18′20″	36,8	1,565			
53′00″	26,0	1,314	23′44″	37,3	1,572	39′40″	20,8	1,318	30′28″	51,3	1,710	35′30″	9,86	0,990			
75′40″	7,67	0,884	30′00″	24,4	1,389	60′20″	12,6	1,100	44′50″	30,9	1,490	64′35″	3,45	0,524			
100′10″	3,92	0,593	40′00″	15,5	1,191	83′15″	6,50	0,814	46′55″	28,3	1,452	80′00″	1,835	0,264			
125′30″	2,72	0,434	50′17″	10,9	1,038	122′30″	2,450	0,390	60′00″	13,15	1,119	96′15″	1,245	0,096			
150′05″	1,92	0,283	60′00″	7,7	0,886	150′45″	2,13	0,329	75′00″	9,37	0,972	110′55″	1,180	0,072			
175′30″	1,36	0,134	75′00″	3,75	0,574	175′23″	2,13	0,329	90′00″	6,46	0,810	127′35″	1,130	0,047			
200′00″	1,44	0,158	100′00″	2,32	0,365	—	—	—	110′10″	3,87	0,588						
			150′00″	1,96	0,292	—	—	—	150′00″	1,93	0,285						
									170′00″	1,93	0,285						

Таблица 3

Шлак № 1

Время, мин.	% S в металле от исходного	lg [% S]	Время, мин.	% S в металле от исходного	lg [% S]	Время, мин.	% S в металле от исходного	lg [% S]
1396 °C			1512 °C			1557 °C		
0′00″	100,0	2,00	0′00″	100,0	2,0	0′00″	100,0	2,00
5′01″	100,0	2,00	15′10″	91,962	1,962	10′07″	67,8	1,831
0′00″	100,0	2,00	30′09″	75,2	1,876	20′08″	47,4	1,676
5′00″	75,7	1,878	45′08″	58,4	1,766	30′08″	43,3	1,636
0′04″	61,2	1,787	60′08″	37,6	1,575	40′07″	27,3	1,436
0′14″	55,3	1,733	75′14″	33,0	1,518	50′24″	25,3	1,403
0′14″	46,3	1,666	101′06″	24,3	1,385	60′05″	21,2	1,326
0′04″	40,7	1,610	125′07″	18,0	1,250	75′09″	19,4	1,288
						100′09″	8,8	0,944
						150′08″	6,9	0,838

Таблица 4

Шлак № 2

Время, мин.	% S, в металле от исходного	lg [% S]	Время, мин.	% S в металле от исходного	lg [% S]
1512 °C			1557 °C		
0′00″	100,0	2,0	0′20″	100,0	2,0
15′21″	92,0	1,964	10′23″	76,5	1,884
30′16″	86,7	1,938	20′26″	85,3	1,931
45′16″	85,7	1,932	30′22″	70,0	1,845
60′16″	87,4	1,940	40′24″	68,5	1,836
75′45″	59,4	1,774	50′40″	66,4	1,822
101′20″	58,0	1,763	60′26″	55,6	1,745
125′16″	59,5	1,774	75′25″	44,8	1,652
			100′27″	28,5	1,455
			150′21″	26,0	1,415

Таблица 5

Шлак № 3

Время, мин.	% S в металле от исходного	lg [% S]	Время, мин.	% S в металле от исходного	lg [% S]
1512 °C			1557 °C		
0′00″	100,0	2,00	0′30″	100,0	2,00
15′30″	87,4	1,941	10′15″	94,4	1,975
30′23″	95,3	1,979	20′16″	81,80	1,913
45′24″	88,0	1,944	40′16″	87,0	1,939
60′24″	92,5	1,996	50′33″	67,4	1,829
75′37″	99,0	1,996	75′17″	71,8	1,856
102′04″	87,2	1,940	100′18″	62,7	1,797
125′27″	86,6	1,937	150′15″	62,7	1,797

Таблица 6

Шлак № 4

Время, мин.	% S в металле от исходного	lg [% S]	Время, мин.	% S в металле от исходного	lg [% S]	Время, мин.	% S в металле от исходного	lg [%
1431 °C			1517 °C			1567 °C		
0′00″	100,0	2,00	0′00″	100,0	2,00	0′06″	100,0	2,00
17′43″	92,5	1,966	15′11″	84,8	1,928	15′35″	84,8	1,92
40′27″	95,2	1,979	30′10″	72,6	1,861	47′05″	98,3	1,99
65′40″	85,0	1,929	45′14″	88,2	1,945	60′03″	93,0	1,96
100′52″	88,3	1,946	60′10″	81,80	1,913	75′07″	83,6	1,92
150′24″	—	—	—	—	—	90′07″	83,3	1,92
201′02″	78,9	1,891	—	—	—	110′20″	68,8	1,83
250′57″	70,3	1,847	—	—	—	150′12″	62,8	1,79
						170′09″	58,7	1,76

Таблица 7

Шлак № 5

Время, мин.	% S, в металле от исходного	lg [% S]	Время, мин.	% S в металле от исходного	lg [% S]
1517 °C			1567 °C		
0′20″	100,0	2,000	0′10″	100,0	2,00
15′20″	102,0	2,008	15′23″	89,5	1,962
30′18″	97,9	1,991	30′48″	99,7	1,998
45′28″	89,5	1,952	45′09″	82,7	1,917
60′20″	88,7	1,947	47′14″	88,2	1,945
			75′12″	77,6	1,890
			90′14″	76,6	1,884
			110′30″	61,8	1,792
			150′25″	71,1	1,852
			170′21″	61,7	0,790

ся» константы скорости процесса — обратная температура. Величины представляют собой средние значения углов наклона прямых в координатах lg [%S] — время, вычисленных по отдельным экспериментальн точкам для каждой температуры и состава шлака. Результаты расчет сведены в табл. 8 и представлены на рис. 3. Полученные данные позволя отметить, что теплота активации процесса десульфурации значитель больше энергии активации вязкого течения.

Проведенные эксперименты позволили получить новые данные о м ханизме процесса десульфурации. В работе [5] было высказано предположение, что лимитирующей стадией процесса десульфурации является совместная диффузия ионов железа и серы через диффузионный сл шлака.

В соответствии с диффузионными представлениями скорость перехо серы из металла в шлак описывается уравнением:

$$-\frac{d\,[\%S]}{dt} = \frac{k'DA}{\delta G_м}(\%S_р - \%S_0),$$

где k' — коэффициент пропорциональности; D — коэффициент диффуз сульфида железа; A — величина поверхности раздела шлак — мета δ — толщина диффузионного слоя шлака; $G_м$ — вес металла; $S_р$ — держание серы в шлаке на поверхности раздела; S_0 —концентрация се в объеме шлака.

Таблица 8

№ шлака	«Кажущиеся» константы скорости десульфурации при различных температурах процесса.						Энергия активации процесса десульфурации Q кал/моль
0	1396° 0,0049	1431° 0,0056	1467° 0,0082	1475° 0,0090	1512° 0,108	1517° 0,0134	
	1525° 0,0132	1557° 0,0188	1567° 0,0193	1575° 0,0207	1628° 0,0282	1525° 0,0157	48 500
1	1396° 0,0017	1512° 0,0059	1557° 0,0122				72000
2	1512° 0,0016	1557° 0,0060					183000
3	1512° 0,0005	1557° 0,0026					232000
4	1431° 0,0005	1467° 0,0008	1517° 0,0014	1567° 0,0018			64200
5	1517° 0,0008	1567° 0,0011					45700

Полагая, что в начальный момент времени величина S_0 настолько мала, о ею можно пренебречь, получим

$$-\frac{d[\%S]}{dt} = \frac{k'DA}{\delta G_м}(\%S_р). \quad (2)$$

Концентрация серы в диффузионном слое шлака (% S) соответствует вновесию с металлом:

$$\frac{[\%S]}{[\%S]} = L_S. \quad (3)$$

Подставляя значение L_S в уравнение (2), получим выражение, связыющее скорость десульфурации с содержанием серы в металле:

$$-\frac{d[\%S]}{dt} = \frac{k'DAL_S}{\delta G_м}[\%S] = k''[\%S]. \quad (4)$$

Из выражения (4) следует, что кажуяся константа скорости десульфурации пропорциональна коэффициенту дифзии при прочих равных условиях.

Формула Стокса — Эйнштейна может ть применена для приближенной оценеплоты активации диффузии по тепе активации вязкого течения шлака.

Следует отметить, однако, что это дположение не является достаточно огим, так как имеется различие в тепах активации диффузии — Q_0 и вязо течения Q_η. Тем не менее, формула (4) дает возможность опреить температурную зависимость скорости десульфурации для слу, когда можно пренебречь изменениями состава диффузионного слоя ка и распределения серы. Однако в реальных условиях при изменетемпературы меняется как состав диффузионного слоя шлака, так и ффициент распределения серы. В этом и заключается влияние термоамических условий на скорость протекания процесса.

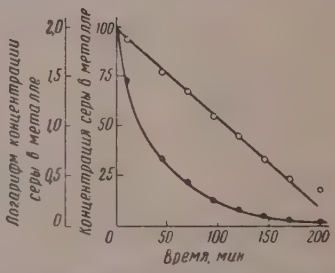


Рис. 2. Зависимость концентрации серы в чугуне от времени при использовании шлака № 6

Проведенные опыты показали, что теплота активации скорости десульрации $Q_{дес}$ существенно отличается от теплоты активации вязкого тея (табл. 8 и 9). По-видимому, значение этой разности обусловлено про-

теканием каких-либо побочных процессов. Такого рода процессом можн считать восстановление кремнезема, которое приводит к увеличению о новности в диффузионном слое шлака и соответственно изменению усл вий миграции веществ в этом слое. Кроме того, изменяются термодинам ческие условия. Именно, в основных шлаках растворяется больш

Таблица 9

№ шлака	Температура, °С										Энергия а
	1400°		1450°		1500°		1550°		1600°		
	η	lg η	η	lg η	η	lg η	η	lg η	η	lg η	кал/моль
1	6,21	0,80	5,00	0,70	3,54	0,55	2,81	0,45	2,4	0,38	36
2	26,3	1,42	15,7	1,20	10,7	1,03	7,57	0,88	[illegible]	[illegible]	51
3	58,8	1,77	32,3	1,51	20,4	1,31	13,3	1,125	9,87	0,995	56
4	10,7	1,03	6,91	0,84	5,13	0,71	4,16	0,62	—	—	41
5	125	2,1	—	—	61,6	1,79	—	—	32,3	1,51	53

количество серы, чем в кислых: следовательно, изменение вязкости шл ков и их химического состава вызывает изменение скорости диффузионн процессов.

Таким образом, восстановление кремнезема, в зависимости от влияни его на вязкость шлаков, может привести либо к ускорению, либо к замедлению процессов.

Повышение температуры смещает равновесие распределения кремн в сторону его перехода в металл. Таким образом при высоких температур должно наблюдаться более резкое уменьшение содержания кремнезема в диффузионном слое шлака, чем при низких. Подобн изменение состава шлака должно вызвать соответственно более резкое изменение в кости.

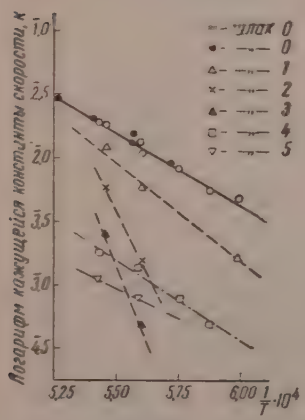


Рис. 3. Зависимость логарифма кажущейся константы скорости десульфурации шлаками различного состава от температуры

Если восстановление кремнезема приводит к увеличению вязкости или даже затвердеванию шлака, то процесс восстановления кремнезема не должен получить развития, и он затормаживается. Скорость десульфурации, лимитирующаяся диффузионным звеном, непосредственно связана с процессом восстановления кремнезема. Теплоты активации скорости удаления серы из чугуна для шлаков № 1, 4 и 5 равны соответственно 72, 64 и 46 *ккал*, а для шлаков № 2 и 3 — и 232 *ккал*. Для выяснения влияния восстановления кремнезема на скорость десульфурации целесообразно ввести величину, характеризующую изменение вязкости шлака:

$$\varkappa = \frac{\eta_{диф} - \eta_0}{\eta_0},$$

где $\eta_{диф}$ — вязкость шлака в диффузионном слое; η_0 — вязкость шл в его объеме.

При уменьшении содержания кремнезема вязкость шлаков 1, 4 увеличивается: следовательно, $\eta_{диф} > \eta_0$ и величина $\varkappa > 0$. Напротив, шлаков № 2 и 3 величина $\varkappa$ отрицательна. С ростом температуры значени для шлаков № 1, 4, 5 увеличивается и скорость процесса десульфурации высоких температурах замедляется в большей степени, чем при низ Это приводит к уменьшению экспериментально определяемой тепл

активации скорости десульфурации. Соответственно для шлаков № 2 и 3 величина $\varkappa$ уменьшается при увеличении температуры, что влечет за собой увеличение кажущейся теплоты активации.

С увеличением содержания кремния в чугуне уменьшается скорость восстановления кремнезема, что должно сказаться на величине теплоты активации процесса десульфурации.

Наличие кремния в металле для шлаков №4 и 5 должно увеличивать скорость десульфурации чугуна за счет уменьшения вязкости шлака в диффузионном слое и снижать ее за счет соответствующего изменения основности шлака на поверхности раздела с металлом. Кроме того, должна увеличиться «кажущаяся» теплота активации скорости удаления серы. Напротив, влияние кремния на десульфурацию чугуна шлаками № 2 и 3 должно дать обратную картину.

Таким образом, результаты опытов находятся в удовлетворительном согласии с изложенными представлениями.

Выполненная работа позволяет наметить ряд исследований, проведение которых необходимо для получения правильных представлений о механизме процесса десульфурации. С этой точки зрения представляется целесообразным исследовать равновесие распределения серы между чугуном и шлаками доменного типа, получить данные о растворимости в шлаках доменного типа сульфидов железа и кальция, определить влияние кремния на скорость удаления серы из чугуна при различных температурах, исследовать кинетику десульфурации в условиях, не осложненных протеканием побочных процессов.

Выводы

С использованием радиоактивного изотопа серы изучена температурная зависимость скорости десульфурации для шлаков системы $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$. Показано, что кажущаяся теплота активации процесса десульфурации значительно превышает теплоту активации вязкого течения шлаков.

Развитие побочных процессов, в частности восстановление кремния, по-видимому, обусловливает резкое изменение теплоты активации процесса десульфурации при изменении состава шлака.

Результаты исследования рассматриваются на основе диффузионных представлений о механизме процесса.

Институт металловедения
и физики металлов
Москва

Поступила
24.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

G. Hatch a. J. Chipman, Metals, No. 4, 1949.
E. T. Turkdogan, K. A. Hancock a J. Pearson, J. Iron and Steel, Inst., 1955.
F. Harders, H. Grewe u. W. Oelsen, Stahl und Eisen, No. 19, 1951.
Ю. В. Корнев, Ж. измерит. техника, № 1, 1956.
О. В. Травин, Л. А. Шварцман, Ж. физ. химии, 29, 2031, 1955.

TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE RATE OF DESULFURATION OF CAST IRON BY SLAGS OF THE SYSTEM $CAO - AL_2O_3 - SIO_2$.

V. V. Sosnin, O. V. Travin and *E. N. Yarkho (Moscow)*

Summary

The temperature dependence of the rate of desulfuration by slags of the system $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ has been studied with the aid of the radioactive isotope of sulfur. The apparent heat of activation of the desulfuration process has been shown to considerably exceed that of the viscous flow of the slags.

The development of side processes, in particular silicon reduction, evidently causes a sharp change in the heat of activation of the desulfuration process with change in slag composition.

The results of the investigation are discussed from the standpoint of a diffusion mechanism of the process.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIII 1959 № 12

О ВЛИЯНИИ СКОРОСТИ ЗАРОЖДЕНИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ НА КИНЕТИКУ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ С ВЫРОЖДЕННЫМ РАЗВЕТВЛЕНИЕМ И КВАДРАТИЧНЫМ ОБРЫВОМ ЦЕПЕЙ

Д. Г. Кнорре, Р. Л. Пикаева и Н. М. Эмануэль

Цепные реакции с вырожденным разветвлением цепей относятся к числу процессов, идущих с автоускорением и, как всякий самоускоряющийся процесс, характеризуются более или менее отчетливо выраженным периодом индукции (время, в течение которого в системе не накапливаются в измеримых количествах продукты реакции).

В настоящей работе, посвященной анализу кинетики процессов окисления молекулярным кислородом в жидкой фазе, под периодом индукции мы понимаем время, в течение которого концентрация гидроперекисей достигает величины 0,001% — концентрации, лежащей на пределе чувствительности йодометрического определения гидроперекисей.

За периодом индукции обычно следует довольно быстрое развитие процесса накопления гидроперекисей, а также продуктов их дальнейшего превращения. Скорость реакции после окончания периода индукции не должна в заметной мере зависеть от скорости инициирования, поскольку подавляющее число активных центров образуется за счет реакции разветвления. Процессом разветвления в случае окисления углеводородов в жидкой фазе являются либо мономолекулярный распад гидроперекиси на два свободных радикала:

$$\mathrm{ROOH} \rightarrow \mathrm{RO}^{\bullet} + \mathrm{\dot{O}H}, \qquad (1)$$

либо бимолекулярное превращение [1], идущее с участием двух молекул гидроперекиси, вероятнее всего, по схеме:

$$\mathrm{RO}\boxed{\mathrm{OH} + \mathrm{H}}\mathrm{OOR} \rightarrow \mathrm{RO}^{\bullet} + \mathrm{H_2O} + \mathrm{RO_2^{\bullet}}. \qquad (2)$$

В отличие от скорости развившегося процесса продолжительность периода индукции, наоборот, должна существенно зависеть от скорости зарождения цепей. Действительно, в некоторый начальный период процесса когда концентрация разветвляющегося агента близка к нулю, скорость процесса определяется скоростью зарождения цепей, которую мы в дальнейшем будем обозначать w_0. Ясно, что чем меньше w_0, тем длиннее будет этот начальный период и, следовательно, период индукции процесса окисления.

В настоящей работе для установления характера зависимости кинетики и в особенности периода индукции процесса окисления в жидкой фазе от скорости инициирования нами проведено решение системы уравнений, описывающих кинетику процесса окисления на неглубоких стадиях, когда можно пренебречь расходом исходных веществ, а также изменениями свойств среды из-за накопления продуктов окисления. Процесс накопления гидроперекисей осуществляется путем чередования элементарных актов:

$$\mathrm{\dot{R}} + \mathrm{O_2} \rightarrow \mathrm{RO_2^{\bullet}}; \qquad (3)$$

$$\mathrm{RO_2^{\bullet}} + \mathrm{RH} \rightarrow \mathrm{ROOH} + \mathrm{\dot{R}}. \qquad (4)$$

Рассмотрение проведено нами для случая достаточно большого давления кислорода, когда реакция (3) проходит очень быстро и поэтому радикалы $R^{\cdot}$ присутствуют в значительно меньшей концентрации, чем радикалы $RO^{\cdot}_2$. Отсюда следует, во-первых, что концентрацию $[R^{\cdot}]$ можно считать стационарной и, во-вторых, что можно учитывать лишь один тип обрыва цепей — рекомбинацию радикалов $RO^{\cdot}_2$.

Таким образом, мы полагаем стационарной концентрацию радикала $R^{\cdot}$, но считаем, что концентрация $RO^{\cdot}_2$ не стационарна. Тем самым мы проводим решение в полустационарном приближении.

В качестве реакций разветвления мы принимали реакции (1) и (2).

Для рассмотрения вопроса о продолжительности периода индукции нет необходимости учитывать расход гидроперекисей, поскольку на начальном участке кинетической кривой этот учет не дает заметных изменений. Однако, чтобы иметь возможность вычертить полные кинетические кривые накопления гидроперекисей, мы учли реакцию расхода гидроперекиси. При этом мы полагали, что расход гидроперекисей на процессы (1) и (2) невелик, и основная часть молекул гидроперекисей разрушается при взаимодействии со свободными радикалами.

Указанные предположения о механизме процесса и сделанные нами допущения приводят к следующей схеме дифференциальных уравнений:

$$\frac{d[RO^{\cdot}_2]}{dt} = w_0 + k_1[ROOH] + k_2[ROOH]^2 - k_5[RO^{\cdot}_2]^2;$$

$$\frac{d[ROOH]}{dt} = k_4[RO^{\cdot}_2][RH] - k_6[RO^{\cdot}_2][ROOH].$$

Механизм радикального распада гидроперекисей неизвестен. Возможно, что он осуществляется не радикалами $RO^{\cdot}_2$, а какими-либо другими, более активными радикалами, например $OH^{\cdot}$ или $RO^{\cdot}$. Однако так как концентрации всех остальных радикалов мы считаем стационарными, то они пропорциональны $[RO^{\cdot}_2]$, что и дает нам право записать скорость расходования гидроперекиси в виде $k_6[RO^{\cdot}_2][ROOH]$. В уравнениях скорости k_1, k_2, k_4 — константы скорости реакций (1), (2), (4); k_5 — константа скорости рекомбинации радикалов $RO^{\cdot}_2$; k_6 — константа скорости взаимодействия радикалов $RO^{\cdot}_2$ с гидроперекисью. Мы не учитывали реакцию RO_2 с гидроперекисью в уравнении для радикала $RO^{\cdot}_2$, поскольку она является реакцией свободного радикала с валентнонасыщенной молекулой и, следовательно, не приводит к уничтожению свободной валентности и не уменьшает числа свободных радикалов в системе.

Введем безразмерные переменные:

$$\xi = \frac{k_5}{\sqrt{k_1k_4[RH]}}[RO^{\cdot}_2]; \quad \eta = \frac{k_5[ROOH]}{k_4[RH]} \quad \tau = \sqrt{k_1k_4[RH]}\,t$$

и безразмерные параметры:

$$\omega_0 = w_0\frac{k_5}{k_1k_4[RH]} \quad \alpha = \frac{k_2k_4[RH]}{k_1k_5} \quad \beta = \frac{k_6}{k_5}.$$

В безразмерных переменных система дифференциальных уравнений записывается в виде:

$$\frac{d\xi}{d\tau} = \omega_0 + \eta + \alpha\eta^2 - \xi^2; \tag{5}$$

$$\frac{d\eta}{d\tau} = \xi - \beta\xi\eta. \tag{6}$$

Разделив уравнение (5) на уравнение (6), получаем

$$\frac{d\xi}{d\eta} = \frac{\omega_0 + \eta + \alpha\eta^2 - \xi^2}{\xi(1 - \beta\eta)}$$

или

$$\frac{d\xi^2}{d\eta} = 2\,\frac{\omega_0 + \eta + \alpha\eta^2 - \xi^2}{1 - \beta\eta},$$

т. е. линейное дифференциальное уравнение с ξ^2 в качестве искомой функции. Найдя решением этого уравнения ξ^2 как функцию η, приводим второе уравнение к виду

$$\xi^2 = \left[\omega_0 + \frac{\alpha + \beta - 1}{(2-\beta)(1-\beta)}\right]\left[1 - (1-\beta\eta)^{2/\beta}\right] +$$

$$+ \frac{2(1-\alpha-\beta)}{(2-\beta)(1-\beta)}\,\eta + \frac{\alpha}{1-\beta}\,\eta^2 = f(\eta),$$

$$\frac{d\eta}{d\tau} = \sqrt{f(\eta)}\,(1-\beta\eta).$$

Откуда

$$\tau = \int_0^{\eta} \frac{dx}{\sqrt{f(x)}\,(1-\beta x)}. \qquad (7$$

Для продуктов, получающихся из гидроперекиси, которые мы обозначим через P, получаем

$$\frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = k_6\,[\mathrm{RO}^{\cdot}_2]\,[\mathrm{ROOH}]$$

или, вводя безразмерную концентрацию:

$$\zeta = \frac{k_5}{k_4}\,\frac{[\mathrm{P}]}{[\mathrm{RH}]}, \qquad (8$$

$$\frac{d\zeta}{d\tau} = \beta\xi\eta.$$

Делением уравнения (8) на (6) получаем

$$\frac{d\zeta}{d\eta} = \frac{\beta\eta}{1-\beta\eta}, \qquad (9$$

что после интегрирования при начальных условиях $\zeta = 0$ при $\eta = 0$ дает

$$\zeta = \frac{1}{\beta}\,[-\ln(1-\beta\eta) - \beta\eta]. \qquad (10$$

Это соотношение вместе с соотношением (6) дает в параметрическом виде зависимость ζ от τ, т. е. уравнение кинетической кривой для продуктов превращения гидроперекисей.

Поскольку в кинетике цепных реакций широко используется метод стационарных концентраций, представляло интерес выяснить, в каких случаях применение условия стационарности для радикала $RO_2^{\cdot}$ приводит к достаточно хорошему описанию кинетики процесса, т. е. дает решение, практически совпадающее с более строгим решением (10).

Условие стационарности состоит в приравнивании нулю правой части уравнения (5). В безразмерных величинах это дает

$$\omega_0 + \eta + \alpha\eta^2 - \xi^2 = 0,$$

откуда

$$\frac{d\eta}{d\tau} = (1-\beta\eta)\sqrt{\omega_0 + \eta + \alpha\eta^2}.$$

Інтегрирование этого уравнения с начальным условием $\eta = 0$ при $\tau = 0$ ает

$$\tau = \frac{1}{\sqrt{\alpha + \beta + \omega_0\beta^2}} \ln 2 \times$$

$$\times \frac{(\alpha + \beta + \omega_0\beta^2) - (\beta + 2\alpha)(1 - \beta\eta) + 2\beta\sqrt{(\alpha + \beta + \omega_0\beta^2)(\omega_0 + \eta + \alpha\eta^2)}}{(1 - \beta\eta)\left[2(\alpha + \beta + \omega_0\beta^2) - (\beta + 2\alpha) + 2\beta\sqrt{\omega_0(\alpha + \beta + \omega_0\beta^2)}\right]}$$

ли в виде, разрешенном относительно η:

$$\eta = \frac{1}{\beta}\left\{1 - \frac{\sqrt{\omega_0\beta^2 + \beta + \alpha}}{\frac{\beta + 2\alpha}{2\sqrt{\omega_0\beta^2 + \beta + \alpha}} + \operatorname{ch}\sqrt{\omega_0\beta^2 + \beta + \alpha}\left[\tau + \operatorname{arcch}\left(\sqrt{\omega_0\beta^2 + \beta + \alpha} - \frac{\beta + 2\alpha}{2\sqrt{\omega_0\beta^2 + \beta + \alpha}}\right)\right]}\right\}.$$

Для того чтобы получить кинетические кривые, необходимо задаться ачением параметров α, β, ω_0.

Для сопоставления с опытными данными, кроме того, нужно иметь ачения переходных множителей от η к концентрации гидроперекиси и τ к t. Однако, поскольку нас интересует в первую очередь характер инетических кривых, мы будем пользоваться в настоящей работе безазмерным временем τ.

Наоборот, определить масштаб величины η оказывается существенным, к как с этим связано численное значение β, необходимое в расчетах. ействительно, легко видеть непосредственно из уравнений (9) и (10), что стремится к предельному значению $1/\beta$ при $\tau \to \infty$. Так как в условиях реальных процессов окисления максимальный процент гидроперекиси орядка 10, т. е. отношение

$$\frac{[\mathrm{ROOH}]_{\text{макс}}}{[\mathrm{RH}]} \approx 0{,}1, \text{ то } \beta = \frac{1}{\eta_{\text{макс}}} = \frac{k_4}{k_5}\frac{[\mathrm{RH}]}{[\mathrm{ROOH}]_{\text{макс}}} = \frac{k_4}{k_5}\cdot 10.$$

Отношение k_4/k_5 есть отношение констант скоростей реакций продолжения и обрыва цепей. Принято считать, что рекомбинация радикалов O_2, как и большинство рекомбинационных процессов, идет без заметой энергии активации. Предэкспоненциальные множители для обеих онстант, как правило, близки друг к другу, поэтому можно положить

$$\frac{k_4}{k_5} = e^{-E_4/RT}.$$

ак правило, чем легче окисляется углеводород, тем при более низкой мпературе проводится его окисление, т. е. температура окисления T рется тем меньше, чем меньше величина E_4 — энергия активации реакции продолжения цепи, характеризующая реакционную способность углеодорода. Так как и сама величина E_4 меняется в не очень широких преде-х от углеводорода к углеводороду, то тем более величина $e^{-E_4/RT}$ не лжна существенно меняться при переходе от одного углеводорода к угому, если каждый из них мы рассматривали при соответствующей мпературе. Мы положим $k_4/k_5 = 10^{-5}$, что отвечает случаю окисления клогексена при 70° [1], отсюда $\beta = 10^{-4}$.

Для определения величин α и ω_0 необходимо знать кроме отношения k_5 также отношение k_2/k_1 и w_0/k_1. По данным Бейтмана [2], для ряда ефинов квадратичное разветвление становится преобладающим путем зветвления при концентрации гидроперекиси порядка 0,01 *моль/л*, е. ~0,001 *моль/моль* углеводорода.

Таким образом, можно ожидать, что при концентрации гидроперекис на порядок меньше скорости линейного и квадратичного разветвлени являются величинами одного порядка. Следовательно,

$$k_1 [ROOH] = k_2 [ROOH]^2 \text{ при } [ROOH] / [RH] = 10^{-4}.$$

Отсюда

$$k_1 = k_2 \cdot 10^{-4} [RH], \text{ т. е. } \alpha = 0,1.$$

Возможно, что у других углеводородов соотношение k_2 и k_1 окажетс несколько отличным. Поэтому нами также проведены расчеты с $\alpha =$ и $\alpha = 0.01$.

Величина w_0 ни для одного случая неинициированного окисления не известна. Принято считать, что зарождение цепей идет по реакции:

$$RH + O_2 \rightarrow R^{\cdot} + HO_2^{\cdot}. \quad (1$$

Эта реакция идет в линейном активированном комплексе и сильн эндотермична. Поэтому в соответствии с представлениями, развиваемым Н. Н. Семеновым, можно ожидать, что ее энергия активации будет равн ее эндотермичности. Последняя определяется как разность энергий ра рываемой связи С—Н q_{C-H} и энергии образующейся связи Н—O_2, ра ной 47 *ккал* [3]. Поэтому

$$w_0^{\cdot} = f \cdot 10^{-10} [RH][O_2] e^{-(q_{CH}-47000)/RT}.$$

Поскольку концентрация углеводорода около 10^{21}, а концентрация ра творенного кислорода около 10^{18}, то мы получаем

$$w_0^{\cdot} = f \cdot 10^{29} e^{-(q_{CH}-47000)/RT}.$$

Величина w_0, таким образом, должна очень сильно зависеть от темпера туры и особенно от величины q_{CH}, т. е. от природы углеводорода.

В качестве одного из крайних случаев рассмотрим окисление разве вленного парафинового углеводорода при 127° (такого порядка темпера тура характерна для окисления разветвленных парафинов). Так как дл вычисления интересующего нас параметра ω_0 нужно знать также велич ну k_1, то воспользуемся данными для простейшего разветвленного пара фина — изобутана. Константа скорости мономолекулярного распада тре тичной бутилгидроперекиси [4] на свободные радикалы равна:

$$k_1 = 10^{15} e^{-39000/RT}.$$

Принимая стерический фактор f для реакции (11) порядка 10^{-4} (по скольку жидкофазные радикальные реакции характеризуются низкими сте рическими факторами), получаем $w_0 = 10^2$ *моль сек*, $\omega_0 = 10^{-8}$.

В качестве второго предельного случая примем $w_0 = 10^{12}$ *моль/сек*. Эт величина отвечает, например, случаю применения искусственного иници рования процесса окисления изодекана α-излучением радона, изучавше муся в одной из наших работ [5]. При этом $\omega_0 = 10^2$. Нами также про веден расчет с промежуточным значением $\omega_0 = 10^{-2}$.

На рис. 1 приведены расчетные кинетические кривые накопления гидро перекиси и устойчивых продуктов для случая $\omega_0 = 10^{-8}$, $\alpha = 0.1$. Ки нетическая кривая накопления гидроперекиси представляет S-образну кривую с насыщением. Кривая для конечных продуктов вначале идет автоускорением, а затем приближается к прямой линии. На опыте ко центрация гидроперекиси проходит через максимум, а скорость нако ления стабильных продуктов на более глубоких стадиях превращения на чинает спадать. Это расхождение связано с тем, что при расчете мы пре небрегли расходованием исходного углеводорода, а также изменение химического состава системы, несомненно приводящего к изменениям

еханизме процесса. Оба эти фактора начинают сказываться на глубоких адиях превращения и поэтому не должны искажать величины периода ндукции.

Взаимное расположение обеих кинетических кривых, как видно из отношения (10), не зависит от скорости зарождения и от величины α, арактеризующей соотношение различных утей разветвления. Поэтому в дальнейшем ы приводим только кинетические кривые ля гидроперекиси.

На рис. 2 и 3 приведены кинетические ривые, рассчитанные для случая $\alpha = 0{,}1$ и $= 1$ при значениях $\omega_0 = 10^{-8}$, 10^{-2} и 10^2.

Во всех трех случаях получаются кри-ые с отчетливо выраженным периодом ин-укции, продолжительность которого возра-тает с уменьшением ω_0. Характерно, что ериод индукции наблюдается даже при зна-ительных скоростях зарождения. В то же емя в случае чисто линейного разветвле-ия при таких величинах ω_0 кривые имеют параболический характер без заметного пе-иода индукции. Таким образом наличие адратичного разветвления приводит к су-ественному изменению формы кинетической ривой.

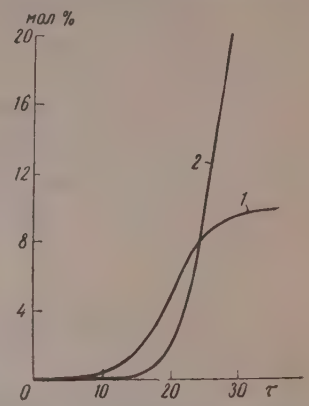


Рис. 1. Расчетные кинетические кривые: *1* — накопления гидроперекиси и *2* — устойчивых продуктов, полученные при строгом решении, для случая $\alpha = 0{,}1$; $\omega_0 = 10^2$

Заметим, что форма кинетической кривой арактеризуется не продолжительностью ериода индукции $\tau_и$, а соотношением между периодом индукции и ско-остью реакции вне периода индукции. Последнюю можно, например, арактеризовать временем $\tau_р$ от момента выхода реакции из периода ндукции до достижения концентрации гидроперекиси 5%, т. е. 50% от аксимальной. Чем больше отношение $\tau_и/\tau_р$, тем отчетливее выражен втокаталитический характер процесса.

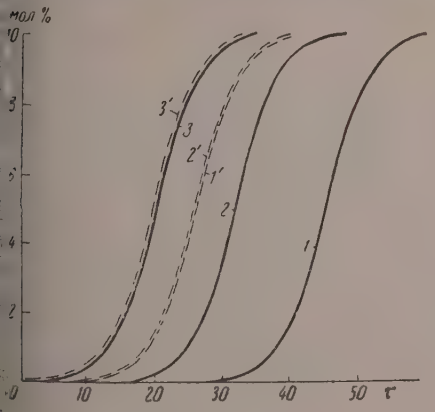


Рис. 2

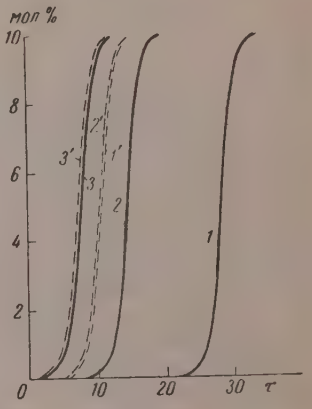


Рис. 3

с. 2. Расчетные кинетические кривые накопления гидроперекиси, полученные при рогом решении (сплошные кривые) и с применением условия квазистационарно-а (пунктирные кривые) для случая $\alpha = 0{,}1$: *1,1'* — $\omega_0 = 10^{-8}$; *2,2'* — $\omega_0 = 10^{-2}$; *3,3'* — $\omega_0 = 10^2$

с. 3. Расчетные кинетические кривые накопления гидроперекиси, полученные при рогом решении (сплошные кривые) и с применением условия квазистационарно-а (пунктирные кривые) для случая $\alpha = 1$: *1,1'* — $\omega_0 = 10^{-8}$; *2,2'* — $\omega_0 = 10^{-2}$; *3,3'* — $\omega_0 = 10^2$

В таблице приведены отношения $\tau_и/\tau_р$, вычисленные при трех значениях ω_0 и четырех значениях α.

Отношение периода индукции к времени реакции ($\tau_и$ и $\tau_р$)× × 10^4 процесса окисления при различных скоростях зарождения ω_0 и различных соотношениях квадратичного и линейного разветвления цепей α

ω_0	α			
	0	0,01	0,1	1
10^2	8,6	19,3	67	175
10^{-2}	460	750	1800	3850
10^{-8}	1490	2150	4260	7000

При рассмотрении таблицы следует учесть, что для процесса, идущего с постоянной скоростью, неавтокаталитического, это отношение равно двум [$\tau_и/\tau_р$ в этом случае равно отношению соответствующих глубин превращения, т. е. $0{,}001/5 = 0{,}0002$; $(\tau_и/\tau_р) \cdot 10^4 = 2$].

Как видно из таблицы, уменьшение скорости зарождения и увеличение доли квадратичного разветвления (рис. 4) приводят к резкому усилению автокаталитического характера процесса.

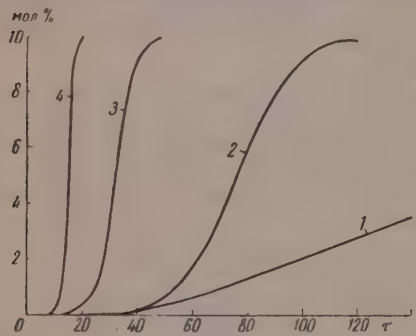


Рис. 4. Расчетные кинетические кривые накопления гидроперекиси, полученные при строгом решении, для $\omega_0 = 10^{-2}$: *1* — $\alpha = 0$; *2* — $\alpha = 0{,}01$; *3* — $\alpha = 0{,}1$; *4* — $\alpha = 1$

На рис. 2 и 3 пунктиром приведены кривые, вычисленные в предположении о стационарности концентрации радикалов $RO_2^{\cdot}$.

Как видно, приближенное решение совпадает с полустационарным решением для случая $\omega_0 = 10^2$. Уже при $\omega_0 = 10^{-2}$ наблюдается сильное расхождение между стационарным и полустационарным решением, а при $\omega_0 = 10^{-8}$ это расхождение становится особенно существенным. Таким образом, метод стационарных концентраций при наличии квадратичного разветвления перестает быть пригодным уже при скоростях зарождения порядка 10^8—10^{10} *радикалов/см³сек*. Кроме того, это приближение приводит к принципиально неправильному представлению о влиянии скорости зарождения на кинетику процесса. Как видно из рис. 2 и 3, при этом создается неверное представление о нечувствительности кинетики реакции к изменению ω_0 при значениях $\omega_0 < 1$.

В предыдущей работе [6], в которой рассматривался случай только линейного разветвления, мы отмечали, что наличие периода индукции в реакции окисления и, следовательно, эффект стимулирующего действия на процесс инициаторов и ионизирующей радиации могут быть объяснены лишь исходя из полустационарного решения. В случае учета квадратичного разветвления, как видно из кривых *1′*, *2′* и *3′* рис. 2 и 3, даже в стационарном приближении получаются кривые с отчетливым периодом индукции, продолжительность которого убывает с ростом w_0 при $\omega_0 > 1$. Однако в этом приближении масштаб инициирующего действия сказывается значительно меньше, чем то соответствует действительности.

Выводы

1. Получено решение системы дифференциальных уравнений, описы-ющих кинетику накопления гидроперекиси и устойчивых продуктов еакции с линейным и квадратичным разветвлением и квадратичным об-ывом цепей. Решение получено без предположения о стационарности онцентрации радикалов $RO_2^{\cdot}$.

2. Показано, что уменьшение скорости зарождения и увеличение доли адратичного разветвления приводят к более четкому проявлению авто-талитического характера кинетических кривых.

3. Показано, что уже при скоростях зарождения $w_0 \approx 10^{10}$ *радикалов/ см³сек* условие стационарности радикалов $RO_2^{\cdot}$ приводит к неверному ешению. В частности, в стационарном приближении получается, что при $< 10^{10}$ период индукции перестает зависеть от w_0, что не оправдывается полустационарном приближении.

Академия наук СССР
Институт химической физики

Поступила
7.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

L. Bateman, Proc. Roy. Soc., 195A, 391, 1948.
L. Bateman, Quart. Rev., 8, 147, 1954.
S. N. Foner, R. L. Hudson, J. Chem. Phys., 23, 1364, 1955.
E. R. Bell, J. H. Raley, F. F. Rust, F. V. Sevbold, W. E. Vaughan, Dis. Faraday Soc., 10, 242, 1951.
Н. М. Эмануэль, Э. А. Блюмберг, Д. М. Зив, В. Л. Пикаева, Докл АН СССР, 119, № 6, 1183, 1958.
Д. Г. Кнорре, В. Л. Пикаева, Н. М. Эмануэль, Докл. АН СССР, 120, № 1, 107, 1958.

EFFECT OF THE RATE OF GENERATION OF ACTIVE CENTERS ON THE KINETICS OF CHAIN REACTIONS WITH DEGENERATE BRANCHING AND QUADRATIC BREAKING

D. G. Knorre, V. L. Pikaeva, N. M. Emanuel' (Moscow)

Summary

The solution has been obtained for a system of differential equations describing the etics of hydroperoxide and stable product accumulation in accordance with a reaction which linear and quadratic branching and quadratic breaking of chains takes place. The ution has been obtained without assuming steady state concentration of the radicals RO_2'.

Decrease in the rate of generation and increase in the fraction of quadratic branching ve been shown to lead to clearer manifestation of the autocatalytic character of the ki-ic curves.

It has been shown that already for generation rates $w_0 \approx 10^{10}$ radicals per cm³ the umption of steady state concentration of the radicals $RO_2^{\cdot}$ leads to erroneous results. particular in the steady state approximation it follows that at $w_0 < 10^{10}$ the induction iod ceases to be dependent upon w_0, which is not true in the semi-steady state roximation.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 1

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ КАДМИЯ

Г. А. Емельяненко, Е. Я. Байбарова и В. П. Галушко

Кадмиевые покрытия находят применение в промышленности дл защиты металлов от коррозии в морской воде, в растворах хлоридс и других агрессивных средах [1, 2].

Процесс катодного осаждения кадмия подвергался изучению во мн гих работах [1, 3—9]. В последнее время исследование по влиянию ра личных поверхностно-активных веществ на этот процесс проведено в ди сертационной работе Л. В. Марк, выполненной под руководством М. А Лошкарева [10].

Для получения кадмиевых покрытий могут быть использованы кисл (сернокислые, борфтористоводородные, фенолсульфоновые) и щелочн цианистые электролиты [1, 2].

В практике гальванотехники, однако, нашли применение почти искл чительно цианистые ванны, обладающие высокой рассеивающей спосо ностью и позволяющие получать мелкокристаллические плотные осад кадмия.

Общеизвестные недостатки цианистых электролитов — неустойчивос и ядовитость их, значительное потребление тока на выделение водорода другие — требуют разработки новых электролитов для кадмировани свободных от этих недостатков.

Отсутствие приемлемых рекомендаций нецианистых электролитов об ясняется недостаточной изученностью влияния различных факторов процесс электроосаждения кадмия.

В настоящей работе изложены результаты исследования влияния ря органических веществ на данный процесс.

Для выяснения возможности использования в кадмиевых электрол тах поверхностно-активных веществ той или иной природы нами был пр менен метод изучения изменения электродных потенциалов во времен в зависимости от характера (анионного, молекулярного и катионног введенной органической добавки, предложенный А. И. Левиным и с трудниками [11].

Необходимость широкого применения временных зависимостей ка ценного дополнения к классическому методу снятия поляризационны кривых была подчеркнута в работах [12—14].

Экспериментальная часть

Исследованию были подвергнуты 0,1 N $CdSO_4$ в интервале плотностей тока 2– mA/*см*² и 1N $CdSO_4$ при 5—25 mA/*см*².

В качестве добавок с органическими анионами были использованы сульфосали ловая кислота (0,01 *моль/л*), антраниловая кислота (насыщенный раствор, ~0,03 *моль* и трилон Б (0,006 *моль/л*), в качестве молекулярных добавок — β-нафтол (насыщенн раствор, 0,005 *моль/л*) и камфора (насыщенный раствор, ~0,006 *моль/л*), в качест катионных — дифениламин (насыщенный раствор ~0,002 *моль/л* и триэтанолами

В этой серии опытов pH растворов устанавливался (там, где это было необходим введением серной кислоты) в пределах 4—5.

Катодом служил плоский платиновый электрод (2 *см*²), перед каждым опытом п крываемый свежим компактным осадком кадмия из исследуемого раствора сер кислого кадмия. Аноды были кадмиевые. Соотношение величин поверхности като

нодов было равно ~1 : 15. Электродом сравнения являлся насыщенный каломельный электрод. Потенциал этого электрода принят за нуль.

При медленных изменениях потенциала электрода измерения его производились енциометром, при быстрых изменениях, что имело место в начальные моменты электролиза,— предварительно прокалиброванным зеркальным гальванометром, зашунтированным на его критическое сопротивление; в цепь гальванометра последовательно ючалось сопротивление в несколько мегом, благодаря чему отбираемые гальванором токи были невелики (порядка 10^{-7}A), что позволяло с допустимой погрешстью фиксировать общий характер изменения электродного потенциала во времени. Был использован также обычный метод снятия поляризационных зависимостей скоростью приблизительно 2—3 измерения в минуту). Все опыты проведены при натной температуре (18—20° С).

По литературным данным [15] потенциал нулевого заряда кадмия в 01 N KCl равен —1,15 V (относительно насыщенного каломельного ектрода). В исследованных нами кадмиевых электролитах приближенно жно ориентироваться на эту величину потенциала нулевого заряда.

По нашим измерениям равновесные потенциалы кадмия в 0,1 и 1N SO_4 равны соответственно —0,70 и —0,62 V.

Электроосаждение кадмия из указанных растворов происходит при значительной поляризации, измеряемой единицами милливольта. Так, пример, при выделении кадмия из 1 N $CdSO_4$ при плотностях тока 20 mA/*см*^{2} значения поляризации равны соответственно 5 и 15 mV.

На основании сопоставления потенциала выделения кадмия с потенциалом нулевого заряда можно предположить, что процесс электроосаждения кадмия протекает при положительном заряде поверхности электрода, который должен оказывать определенное влияние на процесс адсорбции органических добавок той или иной природы, а следовательно, и на тормозящее действие на катодное осаждение данного металла.

Действительно, как показали опыты, введение анионных добавок приводит к заметному торможению процесса роста кристаллов кадмия. Однако значительного повышения поляризации и связанного с ним повышения дисперсности кристаллов не наблюдается. Осадки становятся более отными, светлыми, менее шероховатыми, но довольно крупнокристаллическими. При этом повышение плотности тока или концентрации $CdSO_4$ растворе требует более повышенного содержания добавки в электролите я устранения дендритообразования.

Торможение роста кристаллов кадмия адсорбирующимися добавками лонного характера можно видеть на кривых потенциал — время при зличных плотностях тока.

На рис. 1 для примера приведены кривые φ — t в 0,1 N $CdSO_4$ без добавки и с добавкой сульфосалициловой кислоты при плотностях тока 2 6 mA/*см*^{2}.

Из графиков видно, что в растворе без добавки сульфосалициловой слоты потенциал катода постепенно уменьшается во времени из-за роста поверхности вследствие образования дендритов. В растворе же с добавкой сульфосалициловой кислоты он сравнительно быстро устанавливается и сохраняется неизменным благодаря торможению процесса роста исталлов кадмия. Осадки кадмия при этом получаются светлыми и плотными.

В общем аналогичное влияние на процесс электроосаждения кадмия азывали трилон Б и антраниловая кислота.

Отсутствие заметного повышения поляризации при введении анионных бавок может быть объяснено легкой проницаемостью анионных адсорбционных пленок для разряжающихся катионов металла, отмеченной в работе М. А. Лошкарева и А. А. Крюковой [16].

При введении молекулярных добавок ход кривых φ — t мало отличался от таковых в отсутствие добавки. Осадки на катоде получались темными, шероховатыми и недоброкачественными. Поляризация при выделении кадмия по-прежнему была низкой (единицы милливольта). Для

иллюстрации на рис. 2 приведены кривые $\varphi - t$ при осаждении кадмия и 0,1 N $CdSO_4$ в присутствии камфоры.

Отсутствие значительного повышения поляризации и улучшения характера осадков наблюдалось также при введении небольших количеств дифениламина (рис. 2) и триэтаноламина. Таким образом, опытные данные, полученные методом введения поверхностно-активных веществ различной природы, по-видимому, вполне согласуются с приведенным выше положением потенциала выделения кадмия из исследуемых растворов с потенциалом нулевого заряда его в нейтральной среде.

Как указывают А. Т. Ваграмян и З. А. Соловьева [17], для получения равномерных и плотных осадков металла необходима высокая скорость

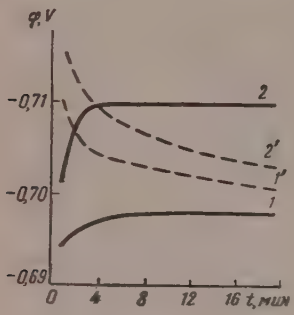


Рис. 1

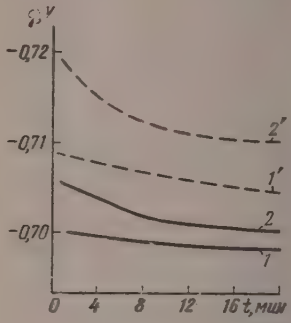


Рис. 2

Рис. 1. Кривые $\varphi - t$ при электроосаждении кадмия из 0,1N $CdSO_4$ без добавки (пунктирные) и с добавкой сульфосалициловой кислоты (сплошные линии): *1,1'* — 2 mA/*см*²; *2,2'* — 6 mA/*см*²

Рис.2. Кривые $\varphi - t$ при электроосаждении кадмия из 0,1 N $CdSO_4$ с добавками камфоры (пунктирные) и дифениламина (сплошные линии): *1,1'* — 2 mA/*см*²; *2,2'* — 6 mA/*см*²

адсорбции органической добавки на катоде. Это положение, подтверждаемое опытом, нуждается в следующем уточнении. Прежде всего следует говорить не просто о скорости адсорбции добавки, а о соотношении скоростей процессов адсорбции добавки и разряда — кристаллизации металла.

На кадмии исследованные органические добавки анионного характера при достаточной их концентрации в электролите адсорбируются с большой скоростью (о чем можно судить по кривым $\varphi - t$, например, на рис. 1) и, очевидно, эта скорость преобладает над скоростью роста кристаллов кадмия при не слишком высоких плотностях тока. Однако существенного значительного повышения катодной поляризации, от которого зависит получение мелкокристаллических плотных осадков металла, адсорбции исследованных анионных добавок не достигается.

Кроме чисто количественного соотношения скоростей процессов адсорбции органической добавки и кристаллизации металла, должно иметь важное значение создание при помощи адсорбционных слоев повышенного энергетического барьера при разряде ионов, установленное в работах М. А. Лошкарева и сотрудников.

Можно предполагать, что для торможения разряда катионов, в частности ионов Cd^{2+}, необходимо создание условий, способствующих адсорбции в первую очередь органических катионов. Так, например, при электроосаждении кадмия из сильно кислых растворов высокой эффективность действия обладают как раз адсорбционные слои таких катионных добавок, как трибензиламин и другие [10]. Учитывая это, а также неограниченную

ıствоpимость триэтаноламина в воде, нами были поставлены опыты по :учению влияния концентрации триэтаноламина на поляризацию при аждении кадмия из слабокислых (pH≈4—5) и аммиачных (pH≈9—10) ıстворов.

Электролитом служил раствор $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ — 60 *г/л*, $(NH_4)_2SO_4$ — 0*г/л*. Был изучен достаточно широкий интервал концентрации триэтанолıина от 0,01 до 1,00 *моль/л*.

Данные о влиянии триэтаноламина на поляризацию кадмия приве-ны на рис. 3, 4 и в таблице (значения поляризации округлены с точ-остью до 5 mV).

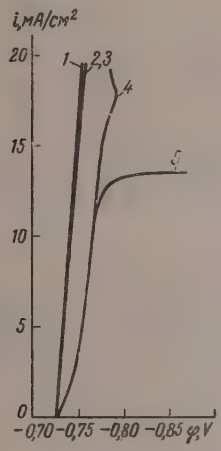


Рис. 3

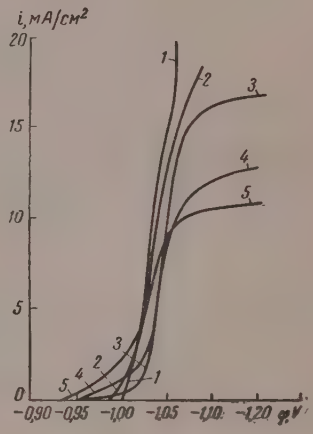


Рис. 4

Рис. 3. Кривые $i - \varphi$ при электроосаждении кадмия из слабокислого раствора $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ — 60 *г/л*, $(NH_4)_2SO_4$ — 200 *г/л*; *1* — без добавки и с добавками: *2* — 0,01; *3* — 0,04; *4* — 0,22; *5* — 1,00 *моль/л* триэтаноламина (pH≈4—5)

Рис. 4. Кривые $i - \varphi$ при электроосаждении кадмия из аммиачного раствора $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ — 60 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$ — 200 *г/л*; *1* — без добавки и с добавками; *2* — 0,01; *3* — 0,10; *4* — 0,50 и *5* — 1,00 *моль/л* триэтаноламина (pH ≈ 9—10)

Из этих данных следует, что введением триэтаноламина можно заметно повысить поляризацию при катодном осаждении кадмия. При этом в аммиачных электролитах, в согласии со сдвигом потенциала кадмия в отрицательную область, благоприятствующим адсорбции триэтаноламина, поляризация становится выше, чем в слабокислых растворах, и может быть обеспечена добавлением меньших количеств реактива. В аммиачных растворах с добавкой достаточных количеств триэтаноламина осадки кадмия на катоде получаются мелкокристаллическими и плотными. Это свидетельствует на возможность использования этого вещества для разработки цианистых электролитов для кадмирования (см. таблицу).

Нами были также проведены опыты по изучению влияния триэтаноламина на катодное осаждение кадмия из хлористых, бромистых и йодистых электролитов. Однако последние по своим данным уступают сернокислым растворам.

Необходимо отметить, что в электролитах без добавки или при наличии небольших количеств триэтаноламина предельный ток обнаруживается только по появлению характерного излома на кривых $i - \varphi$, отмеченного в работах [18] и вызванного быстрым ростом поверхности катода из-за

Поляризация (милливольты) при электроосаждении кадмия из слабокислых и аммиачных сернокислых растворов без добавки и с добавками триэтаноламина

pH раствора	Концентрация триэтаноламина, *моль/л*	Плотность тока, mA/*см*²			
		2,5	5	7,5	10
4—5	0	5	10	15	15
	0,01	10	15	15	20
	0,04	—	15	20	25
	0,22	10	25	30	35
	1,00	20	30	35	40
9—10	0	20	25	25	30
	0,01	35	45	50	55
	0,10	70	80	85	85
	0,150	65	80	90	95
	1,00	60	85	105	140

образования грубодендритных осадков *. Наличие такого излома отчетливо видно, например, на рис. 3 для электролита с добавкой 0,22 *моль* триэтаноламина при 17—19 mA/*см*².

Электролизом таких электролитов получить высокодисперсные порошки кадмия на катоде не представляется возможным.

В электролитах же со значительным содержанием триэтаноламина наблюдается появление четкой «площадки» предельного тока (рис. 3, 4) по достижении которого кадмий на катоде осаждается в виде тонкого порошка. Последнее указывает на приемлемость использования триэтаноламина для электролитического выделения кадмиевых порошков.

Для выяснения оптимального состава электролитов, пригодных для получения гальванопокрытий и порошков кадмия, необходима постановка дальнейших экспериментальных исследований.

Выводы

1. Изучено влияние ряда органических веществ на процесс катодного осаждения кадмия.

2. Показано, что для разработки нецианистых электролитов для кадмирования следует идти по линии изыскания эффективно действующих органических добавок, в первую очередь катионного характера.

3. Указано на значение для электроосаждения металла высокого соотношения скоростей процессов адсорбции органической добавки и кристаллизации металла, связанного с наличием повышенного энергетического барьера при разряде ионов.

4. Установлена возможность использования добавки триэтаноламина в сернокислые, в особенности аммиачные, электролиты как для улучшения характера кадмиевых покрытий, так и с целью получения высокодисперсных кадмиевых порошков.

Поступила
7.IV. 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Лайнер и Н. Т. Кудрявцев, Основы гальваностегии, ч. 1, Металлургиздат, М., 1953, стр. 328—348.
2. А. М. Гинберг, Гальванотехника, Судпромгиз, Л., 1956, стр. 63—68.
3. П. Ф. Михалев, Докл. АН СССР, 24, 899, 1926; Ж. физ. химии, 15, 793, 1941.
4. А. Т. Ваграмян, Ж. физ. химии, 22, 1496, 1948.

* Такой ход кривых i — φ в области предельного тока вообще характерен для металлов, выделяющихся с небольшой поляризацией.

. И. Н. Францевич и К. Е. Овечкин, Бюлл. Всесоюзн. общества им. Менделеева, № 1—2, 23, 1940.
. К. М. Горбунова, Изв. АН СССР, 4, 1175, 1938.
. В. И. Сотникова и М. А. Лошкарев, Ж. физ. химии, 20, 756, 1950.
. Д. Н. Грицан и Н. С. Цветков, Ж. физ. химии, 26, 1110, 1952.
. Н. А. Изгарышев и С. В. Горбачев, Курс теоретической электрохимии, ГХИ, М.— Л., 1951, стр. 340.
. Л. В. Марк, Диссертация «Влияние поверхностно-активных веществ на катодное осаждение кадмия», ДХТИ, Днепропетровск, 1956.
. А. И. Левин, Е. А. Укше и В. С. Колеватова, Докл. АН СССР, 87, 97, 1952.
. Г. А. Емельяненко, Укр. хим. ж., 20, 508, 1954.
Г. А. Емельяненко и В. П. Галушко, Ж. физ. химии, 30, 1710, 1956.
А. Т. Ваграмян и З. А. Соловьева, Ж. физ. химии, 28, 1153, 1954.
А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа и Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, М., 1952, стр. 31.
А. А. Крюкова, Диссертация «Влияние ионных адсорбционных слоев на кинетику катодного осаждения металлов на ртути», ДХТИ, Днепропетровск, 1951.
А. Т. Ваграмян и З. А. Соловьева, Методы исследования процессов электроосаждения металлов, Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 62—64.
М. Лошкарев, О. Горностаева и А. Крюкова, Ж. прикл. химии, 19, 793, 1946; М. А. Лошкареви Г. А. Емельяненко, Тр. ДХТИ, Днепропетровск, вып. 4, 108, 1955, ГИТЛ, УССР, Киев.

A STUDY OF THE EFFECT OF SOME ORGANIC SUBSTANCES ON THE CADMIUM ELECTRODEPOSITION PROCESS

A. Emel'yanenko, E. Ya. Baibarova and *V. P. Galushko (Dnepropetrovsk)*

Summary

The effect of a number of organic substances on the cathodic deposition of cadmium been investigated. It has been shown that the approach to the development of non-nide baths for the process should be via a search for effective organic addition nts, first of all of cationic nature. Of importance to the deposition of the metal is that ween the rates of adsorption of the organic addition and the crystallization of the me- there should be a high ratio connected with a high energy barrier of ionic discharge. ethanolamine additions to sulfate, particularly ammoniacal, baths have been shown to useful in both improving the nature of the cadmium coatings and obtaining highly perse cadmium powders.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 1

УРАВНЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ТРОЙНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Э. А. Гюннер

В предыдущей статье [1] нами было показано, что плотности двойны водных растворов в функции от концентрации могут быть выражены лог рифмическим уравнением

$$d = d_0 - \ln [1 - B(p)\, p], \qquad ($$

где d и d_0 — плотности раствора и растворителя, p — весовая доля раств ренного вещества; функция $B(p)$, названная «функцией плотности», выр жается либо уравнением прямой (растворы I типа)

$$B(p) = B(0) + \beta p,$$

либо уравнением ломаной, состоящей из прямолинейных отрезков (ра творы II типа). Коэффициенты $B(0)$ и β зависят от природы растворенн го вещества и определяются эмпирически.

Если два вещества A и B образуют с водой бинарные растворы I тип то, рассматривая тройной раствор A — B — H_2O как бинарный раств вещества B в «сложном растворителе» A + H_2O и используя уравнен (1), можно вывести уравнение плотности тройных растворов, имеющ вид

$$d = d_0 - \ln [1 - B(p)\, p - B(r)\, r - \beta_X p r], \qquad ($$

где p и r — весовые доли веществ A и B, $B(p) = B_1(0) + \beta_1 p$ и $B(r) = B_2(0) + \beta_2$, r — функции плотности растворенных веществ в бинарн растворах, β_X — эмпирический коэффициент.

Для проверки уравнения (2) нами были экспериментально определе плотности в пяти тройных системах, именно: йодистый калий — глюкоза вода, мочевина — глюкоза — вода, хлористый аммоний — глюкоза вода, хлористый аммоний — мочевина — вода, хлористый аммоний йодистый калий — вода. Соединения, входящие в эти системы, образу с водой бинарные растворы I типа и характеризуются весьма высокой ра творимостью. Плотности тройных растворов измерялись пикнометричес [2] при 20° ± 0,05°; точность измерения плотности ±0,0001. Уравнен функции плотности глюкозы, хлористого аммония и йодистого калия бинарных растворах при 20°C вычислены по данным, приведенным в лит ратуре [3, 4]. Для определения уравнения функции плотности мочеви нами были экспериментально измерены плотности растворов этого с единения в интервале концентраций до 40 вес. %. Уравнения функц плотности перечисленных соединений сведены в табл. 1.

Значение коэффициента β_X для каждой системы определялось пут решения уравнения (2) для одного значения плотности относительно β

В табл. 2 сопоставлены опытные ($d_{оп}$) и рассчитанные по уравнен (2) ($d_{расч}$) значения плотности в системе KJ — $C_6H_{12}O_6$ — H_2O. Найдено, ч коэффициент β_X для этой системы равен 0,160, откуда

$$d_{расч} = d_0 - \ln [1 - (0{,}727 + 0{,}232p)\, p - (0{,}383 + 0{,}043r)\, r - 0{,}160\, pr]$$

(p и r — весовые доли йодистого калия и глюкозы). Как видно из табл. разности $d_{оп} - d_{расч}$ непревышают ± 0,0002.

Таблица 1

Уравнения функции плотности йодистого калия, хлористого аммония, глюкозы и мочевины при 20°С

Соединения	Интервал концентрации	Функция плотности
$C_6H_{12}O_6$	$0 < p \leqslant 0{,}30$	$0{,}383 + 0{,}043\,p$
NH_4Cl	$0 < p \leqslant 0{,}26$	$0{,}315 - 0{,}155\,p$
KJ	$0 < p \leqslant 0{,}60$	$0{,}727 + 0{,}232\,p$
$(NH_2)_2CO$	$0 < p \leqslant 0{,}40$	0,268

Таблица 2

Опытные и рассчитанные значения плотности в системе $KJ - C_6H_{12}O_6 - H_2O$

p_{KJ}	$p_{C_6H_{12}O_6}$	$d_{оп}$	$d_{расч}$	$d_{оп} - d_{расч}$
0,0101	0,0217	1,0141	1,0141	0,0000
0,0203	0,0434	1,0304	1,0304	0,0000
0,0302	0,0648	1,0468	1,0469	—0,0001
0,0400	0,0856	1,0636	1,0637	—0,0001
0,0498	0,1009	1,0805	1,0806	—0,0001
0,0597	0,1280	1,0982	1,0982	0,0000
0,0697	0,1494	1,1167	1,1167	0,0000
0,0800	0,1714	1,1362	1,1360	0,0002
0,0899	0,1947	1,1556	1,1556	0,0000
0,0999	0,2140	1,1753	1,1752	0,0001
0,1030	0,2068	1,1748	1,1747	0,0001
0,2001	0,0552	1,1939	1,1939	0,0000
0,1112	0,1044	1,1325	1,1326	—0,0001

Значения коэффициента β_X и максимальные разности $|d_{оп} - d_{расч}|_{макс}$ ля остальных систем сведены в табл. 3. Как следует из табл. 3, разно- и $|d_{оп} - d_{расч}|_{макс} \leqslant 0{,}0001$. Если учесть, что уравнения, используемые лабораторной практике для вычисления плотности тройных растворов, ют ошибку в определении плотности порядка $\pm 0{,}0010 - 0{,}0020$ [5—7], от результат можно признать удовлетворительным.

Таблица 3

Значения разностей $|d_{оп} - d_{расч}|_{макс}$ для некоторых тройных систем

Система	β_X	$\lvert d_{оп} - d_{расч} \rvert_{макс}$
$(NH_2)_2CO - C_6H_{12}O_6 - H_2O$	0,011	0,0001
$NH_4Cl - C_6H_{12}O_6 - H_2O$	—0,054	0,0001
$NH_4Cl - (NH_2)_2CO - H_2O$	—0,085	0,0001
$NH_4Cl - KJ - H_2O$	0,015	0,0001

Следует отметить, что уравнение (2) с одинаковой степенью точности ображает поведение плотности систем различных видов: «два неэлектро- та — вода» (мочевина — глюкоза — вода), «электролит — неэлектролит — да» (йодистый калий — глюкоза—вода), «два электролита — вода» (хло- стый аммоний — йодистый калий — вода).

Таким образом, логарифмическое уравнение плотности применимо как я бинарных растворов, изученных ранее [1], так и для тройных раство- в.

Выводы

1. Дано уравнение (2) плотности тройных водных растворов I типа
2. Разности между экспериментальными и вычисленными по найденному уравнению значениями плотности не превышают $\pm 0{,}0002$.
3. Уравнение применимо как к растворам электролитов, так и к растворам неэлектролитов, а также к растворам, одновременно содержащим электролит и неэлектролит.

Педагогический институт
имени М. В. Фрунзе
Симферополь

Поступила
8.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. А. Гюннер, Ж. физ. химии, 33, 683, 1959.
2. И. К. Турубинер, М. Д. Иппиц, Техника измерения плотности, Машгиз, 1949.
3. Справочник химика, т. III, Госхимиздат, 1952.
4. Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологических величин, т. V, Москва, 1930.
5. Справочник по растворимости солевых систем, т. I, Госхимиздат, 1953.
6. D'Anse, Tollert, Kali, № 38, 166, 1944.
7. И. Л. Пейсахов, Ж. прикл. химии, 28, 637, 1955.

EQUATION FOR THE DENSITY OF TERNARY AQUEOUS SOLUTIONS

E. A. Gyunner (Simferopol')

Summary

The density of ternary aqueous solutions as function of the fractions per weight of the solutes may be described by the logarithmic equation

$$d = d_0 - \ln\,[(1 - B(p)p - B(r)r - \beta_x pr]$$

where $B(p)$ and $B(r)$ are functions of the solutes in binary solutions (1), and β_x is an empirical coefficient. Checking of this equation for five ternary solutions showed that calculated density values differ from the experimental by not more than 0.0002.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 12

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ В СРЕДАХ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СИЛЬНЫХ КИСЛОТ

II. КИНЕТИКА ДЕКАРБОНИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОИЛМУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

М. И. Винник, Р. С. Рябова и Н. М. Чирков

Процесс декарбонилирования бензоилмуравьиной кислоты: $C_6H_5COCOOH \rightarrow CO + C_6H_5COOH$ при каталитическом воздействии концентрированной серной кислоты (выше 90% H_2SO_4) протекает с измеримой скоростью даже и при обычных температурах. На примере этой реакции можно изучить природу каталитического воздействия сильно кислотных сред. Декарбонилирование $C_6H_5COCOOH$ является простой необратимой реакцией, не осложненной побочными процессами; образующаяся бензойная кислота при малых концентрациях практически не изменяет каталитических свойств среды.

Эллиотт и Гаммик [1] исследовали кинетику разложения $C_6H_5COCOOH$ по скорости выделения CO при температурах от 18 до 32,7° С. Ими было установлено, что относительно реагента реакция мономолекулярна. В интервале концентрации серной кислоты от 94 до 98% имеет место следующее соотношение:

$$\lg k + 2H_0' = \text{const},$$

где k — константа скорости.

Банхольцером и Шмидом [2] путем применения метода меченых атомов было показано, что при разложении бензоилмуравьиной кислоты при каталитическом воздействии H_2SO_4 окись углерода выделяется исключительно от карбоксильной группы.

Экспериментальная часть

Методика. Для измерения скорости декарбонилирования $C_6H_5COCOOH$ была применена спектрофотометрическая методика. Скорость реакции определялась по уменьшению оптической плотности раствора при $\lambda = 400$ mμ, где продукт реакции — бензойная кислота — практически не поглощает. Опыты проводились в кварцевых термостатированных кюветах; температура поддерживалась с точностью ±0,1° С.

Бензоилмуравьиная кислота трижды перекристаллизовывалась из CCl_4 при нагревании с активированным углем [3]. Перекристаллизованная $C_6H_5COCOOH$ имела слабо-желтую окраску; ее температура плавления 65,5° С. Ввиду того, что $C_6H_5COCOOH$ расплывается на воздухе, очищенный препарат хранился в вакуумном эксикаторе. Реагент вносился в кювету с серной кислотой либо в виде кристаллика, либо в виде одного раствора с таким расчетом, чтобы концентрация его была порядка 10^{-4}—10^{-2} *моль/л*. Эффективная константа скорости $k_{эфф}$ определялась по уравнению необратимой мономолекулярной реакции:

$$-\frac{dD_т}{dt} = k_{эфф} D_т, \qquad (1)$$

где $D_т$ — текущая оптическая плотность раствора при $\lambda = 400$ mμ.

На рис. 1 представлена типичная кинетическая кривая и ее логарифмическая анаморфоза процесса декарбонилирования $C_6H_5COCOOH$ в растворах серной кислоты. Определенные по уравнению (1) мономолекулярные константы $k_{эфф}$ сохраняют постоянство вплоть до полного разложения бензоилмуравьиной кислоты.

Зависимость константы скорости от кислотности среды и температуры. В табл. 1 и 2 приведены величины $k_{эфф}$ для

25 и 15° С; значения $k_{эфф}$ для 85,46; 89,77 и 92% H_2SO_4 получены экстраполяцией из скоростей при высоких температурах. Энергия активации процесса определялась для растворов $C_6H_5COCOOH$ в 99,94; 98,8; 96,2; 92; 89,77 и 85,46% H_2SO_4 (табл. 3), но в узком диапазоне температур. Ограниченность температурного интервала объясняется тем, что

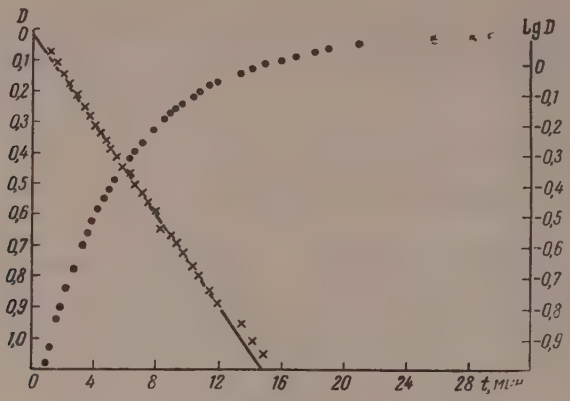


Рис. 1

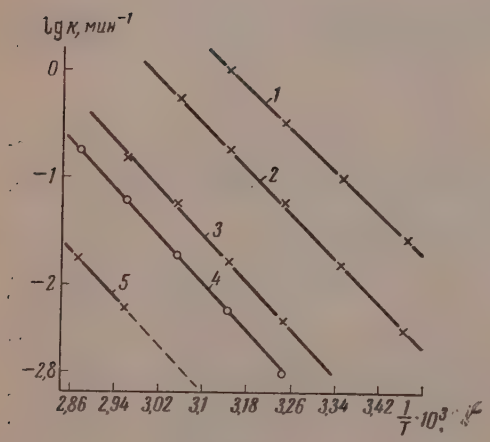


Рис. 2

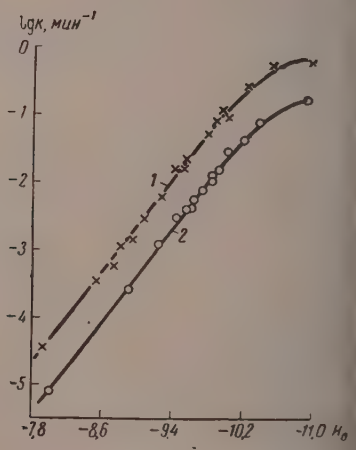


Рис. 3

при низких температурах реакция протекает очень медленно; при высоких температурах — настолько быстро, что обычными методами ее трудно измерить. Полученные данные укладываются в зависимость Аррениуса. Как видно из рис. 2, определяемая опытным путем энергия активации зависит от кислотности среды. Так, при катализе 99,94% H_2SO_4 $E_{эфф} = 21,8$ *ккал/моль*; в случаях: 98,8% H_2SO_4 $E_{эфф} = 22,1$ *ккал/моль*; 96,2% H_2SO_4 $E_{эфф} = 22,7$ *ккал/моль*; 92%; 89,77 и 85,46% H_2SO_4 эффективная энергия активации практически постоянна и равна 25,2 *ккал/моль*. Именно в области концентраций серной кислоты, где эффективная энергия активации постоянна, наблюдается прямолинейная зависимость между $\lg k_{эфф}$ и функцией кислотности среды (рис. 3): $\lg k_{эфф} + 1,8H_0 = const$ для 15° С в интервале H_0 от — 8,00 до — 9,4; $\lg k_{эфф} + 1,75H_0 = const$ для 25° С в интервале H_0 от — 7,9 до — 9,8.

Таблица 1

Результаты исследования при 25° С

SO_4, %	H_0	J_0^*	$k_{эфф}$, мин$^{-1}$	$\frac{\left(1+\frac{1}{k_1}h_0\right)k_{эфф}}{h_0^2}$ ×10^{21}	$\frac{\left(1+\frac{1}{k_1}h_0\right)k_{эфф}}{j_0^*}$ ×10^{21}	c_0	c_{BH^+}	$c_{BH_2^{2+}}$	$\frac{k_{эфф}}{c_{BH_2^{2+}}}$
46	—7,91	—15,54	$3,5\cdot10^{-5}$	5,4	10,3	0,97	0,03	$2,6\cdot10^{-5}$	1,33
77	—8,52	—16,66	$3,6\cdot10^{-4}$	3,9	8,7	0,91	0,09	$3,9\cdot10^{-4}$	0,91
24	—8,72	—17,04	$5,7\cdot10^{-4}$	2,4	6,5	0,86	0,14	$9,4\cdot10^{-4}$	0,61
.0	—8,82	—17,24	$1,1\cdot10^{-3}$	3,1	7,7	0,83	0,17	$1,4\cdot10^{-3}$	0,78
66	—8,91	—17,46	$1,3\cdot10^{-3}$	2,5	5,7	0,79	0,2	$2,1\cdot10^{-3}$	0,62
.73	—9,06	—17,87	$2,8\cdot10^{-3}$	2,9	5,2	0,73	0,26	$3,8\cdot10^{-3}$	0,73
18	—9,27	—18,18	$5,8\cdot10^{-3}$	5,1	5,4	0,62	0,37	$8,6\cdot10^{-3}$	0,67
2	—9,44	—18,57	$1,55\cdot10^{-2}$	3,8	7,8	0,58	0,46	$1,6\cdot10^{-2}$	0,98
45	—9,48	—18,66	$1,55\cdot10^{-2}$	3,3	6,6	0,5	0,48	$1,8\cdot10^{-2}$	0,85
99	—9,57	—18,87	$2,15\cdot10^{-2}$	3,4	6,3	0,45	0,53	$2,5\cdot10^{-2}$	0,87
05	—9,8	—19,3	$5,1\cdot10^{-2}$	3,9	7,7	0,31	0,68	$5\cdot10^{-2}$	1,02
57	—9,92	—19,7	$8,5\cdot10^{-2}$	4,4	6,2	0,26	0,67	$7\cdot10^{-2}$	1,2
80	—9,97	—19,88	$10,3\cdot10^{-2}$	4,6	5,4	0,23	0,69	$8,1\cdot10^{-2}$	1,2
.97	—10,02	—20,03	$9,7\cdot10^{-2}$	3,8	3,9	0,21	0,7	$9,2\cdot10^{-2}$	1,06
.43	—10,25	—	$2,46\cdot10^{-1}$	—	—	0,131	0,71	0,16	1,54
.55	—10,34	—	$4,96\cdot10^{-1}$	—	—	0,1	0,7	0,194	2,5
94	—11,0	—	$5,72\cdot10^{-1}$	—	—	$1,4\cdot10^{-2}$	0,44	0,55	1,04

Таблица 2

Результаты измерения при 15° С

H_2SO_4, вес. %	H_0	$k_{эфф}$, мин.$^{-1}$	c_B	c_{BH^+}	$c_{BH_2^{2+}}$	$\frac{k_{эфф}}{c_{BH_2^{2+}}}$
35,46	— 8,06	$7,95\cdot10^{-6}$	0,97	$2,6\cdot10^{-2}$	$3,3\cdot10^{-5}$	0,24
39,77	— 8,6	$8,32\cdot10^{-5}$	0,92	$8,5\cdot10^{-2}$	$3,7\cdot10^{-4}$	0,23
42,0	— 8,9	$2,57\cdot10^{-4}$	0,84	0,16	$1,36\cdot10^{-3}$	0,2
44,34	— 9,24	$1,17\cdot10^{-3}$	0,82	0,28	$5,4\cdot10^{-3}$	0,22
45,61	— 9,43	$2,8\cdot10^{-3}$	0,61	0,38	$1,17\cdot10^{-2}$	0,24
46,2	— 9,55	$3,75\cdot10^{-3}$	0,55	0,43	$1,62\cdot10^{-2}$	0,23
46,63	— 9,60	$4,1\cdot10^{-3}$	0,51	0,47	$2,08\cdot10^{-2}$	0,2
46,74	— 9,62	$5,2\cdot10^{-3}$	0,48	0,50	$2,24\cdot10^{-2}$	0,23
47,36	— 9,74	$7,18\cdot10^{-3}$	0,42	0,54	$3,27\cdot10^{-2}$	0,22
47,39	— 9,75	$7,57\cdot10^{-3}$	0,42	0,55	$3,38\cdot10^{-2}$	0,22
47,76	— 9,83	$9,67\cdot10^{-3}$	0,38	0,58	$4,27\cdot10^{-2}$	0,23
47,82	— 9,85	$11,5\cdot10^{-3}$	0,36	0,60	$4,6\cdot10^{-2}$	0,25
48,18	— 9,92	$1,46\cdot10^{-2}$	0,32	0,62	$5,7\cdot10^{-2}$	0,26
48,80	—10,02	$2,64\cdot10^{-2}$	0,24	0,67	$9\cdot10^{-2}$	0,29
49,18	—10,21	$3,93\cdot10^{-2}$	0,19	0,69	0,12	0,33
49,47	—10,38	$7,09\cdot10^{-2}$	0,12	0,7	0,18	0,39
49,90	—10,83	$14,4\cdot10^{-2}$	0,03	0,56	0,41	0,35
49,94	—10,93	0,16	0,03	0,52	0,45	0,36

Примечание. Приведенные в табл. 1 и 2 значения H_0 были измерены на- Для измерения H_0 в области концентрации H_2SO_4 от 90 до 99,5% использовал- в качестве индикатора 2, 4, 6-тринитроанилин. Найденная для 2, 4, 6-тринитро- анилина константа основности pK = — 9,65 (при 25°С) отличается на 0,24 от величи- (—9,4), имеющейся в литературе [1].

При высших кислотностях (рис. 3) вышеупомянутые зависимости не блюдаются, а в области, близкой к 100% H_2SO_4, константа скорости ити не зависит от H_0. Это, по-видимому, связано с тем, что при вы- ших кислотностях становится уже значительной доля ионизованной фор- реагента. При кислотностях среды, где практически весь реагент на- дится в виде ионизованной формы, и при условии постоянства истин-

Таблица 3

H_2SO_4, вес. %	t, °C	k, мин.$^{-1}$	H_2SO_4, вес. %	t, °C	k, мин.$^{-1}$
98,8	45,2	$9{,}85\cdot10^{-2}$	92	65,2	$15{,}3\cdot10^{-2}$
	35,0	$3{,}29\cdot10^{-2}$		54,9	$5{,}7\cdot10^{-2}$
	25,0	$10{,}3\cdot10^{-2}$		45,0	$1{,}7\cdot10^{-2}$
	15,0	$2{,}64\cdot10^{-2}$		35,1	$4{,}65\cdot10^{-3}$
96,2	54,9	$51{,}1\cdot10^{-2}$	89,77	75,1	$17{,}8\cdot10^{-2}$
	45,2	$18{,}2\cdot10^{-2}$		65,1	$6{,}23\cdot10^{-2}$
	35,0	$5{,}92\cdot10^{-2}$		54,9	$1{,}95\cdot10^{-2}$
	25,0	$1{,}55\cdot10^{-2}$		45,0	$5{,}84\cdot10^{-3}$
	15,0	$3{,}75\cdot10^{-3}$		35,0	$1{,}5\cdot10^{-3}$
85,46	75,1	$1{,}76\cdot10^{-2}$			
	65,0	$6{,}1\cdot10^{-3}$			

ной энергии активации процесса константа скорости не должна зависеть от h_0. К сожалению, из-за большой скорости даже при 10—15° С обычными методами невозможно изучить декарбонилирование $C_6H_5COCOOH$ в условиях полной ионизации реагента. Для этой цели требуется применение специальной методики по исследованию быстрых реакций.

Определение констант основностей бензоилмуравьиной кислоты. Растворы $C_6H_5COCOOH$ в воде и в разбавленных растворах серной кислоты не поглощают в видимой области спектра.

Растворы бензоилмуравьиной кислоты в сильно концентрированных растворах серной кислоты (выше 80% H_2SO_4) окрашены в видимой области спектра, причем интенсивность окраски растет с увеличением кислотности среды. Однако отдельного максимума поглощения $C_6H_5COCOOH$ в сильнокислых средах обнаружить не удалось.

На основании того, что растворы $C_6H_5COCOOH$ в концентрированной и разбавленной H_2SO_4 отличаются по окраске, можно сделать вывод о том, что в этих средах $C_6H_5COCOOH$ находится в различных формах. Мы предположили, что в средах с большой кислотностью в равновесии с неионизированными молекулами находятся заметные количества протонизованных молекул бензоилмуравьиной кислоты, поглощающих в видимой области спектра. Для расчета констант основностей и для вычисления констант скоростей декарбонилирования бензоилмуравьиной кислоты оказалось удобным пользоваться оптическими плотностями при $\lambda = 400$ mμ. Этот выбор обусловлен тем, что при меньших длинах волн становится существенным поглощение неионизованной формы, а при $\lambda > 400$ mμ для достижения удобных для работы оптических плотностей D требуются большие концентрации реагента. Применяя большие концентрации реагентов при изучении каталитических процессов в средах концентрированных кислот, необходимо учитывать их влияние на величину кислотности среды. На рис. 4 представлена зависимость молярного коэффициента поглощения для $\lambda = 400$ mμ (ε_{400}) растворов $C_6H_5COCOOH$ в серной кислоте различных концентраций при 25 и 15°. При концентрациях $H_2SO_4 < 94$—95% где скорость декарбонилирования при 15 и 25° невелика, в кювету с кислотой заданного состава вносилось некоторое известное количество $C_6H_5COCOOH$ и замерялась оптическая плотность D такого раствора. Для измерения значений ε_{400} при концентрациях H_2SO_4 выше 95% такая методика неприменима из-за процесса декарбонилирования, вызывающего уменьшение оптической плотности раствора. В таких случаях после внесения $C_6H_5COCOOH$ в раствор серной кислоты снималась кинетическая кривая процесса декарбонилирования. Первоначальная оптическая плотность $(\varepsilon_{400})_0$ определялась экстраполяцией логарифмической анаморфозы кинетической кривой к нулю времени (рис. 1). При больших скоростях процесса декарбонилирования учитывалось время, необходимое для перемешивания раствора (6—10 сек.). В 72% H_2SO_4 и в более разбавленных

іствах $\varepsilon_{400} = 7.0$ *л/моль·см*. Эту величину мы принимаем за молярный эффициент поглощения неионизованной формы бензоилмуравьиной кис-оты ε_0. Чтобы определить константу основности, кроме ε_0, необходимо іать молярный коэффициент поглощения ионизованной формы при этой е длине волны ε_1 и функцию кислотности среды. Для расчета ε_1 следует :тановить механизм ионизации $C_6H_5COCOOH$.

Первичная ионизация бензоилмуравьиной кислоты может быть пред-авлена двумя схемами:

$$C_6H_5COCOOH + H^+ \rightleftarrows C_6H_5\text{-}CO^+HCOOH; \quad (2)$$

$$C_6H_5COCOOH + H^+ \rightleftarrows C_6H_5COCO^+ + H_2O. \quad (3)$$

Если первичная ионизация бензоилмуравьиной кислоты протекает по еме (3), то следует предположить, что увеличение молярного коэффи-ента поглощения при $\lambda = 400$ mμ с увеличением кислотности среды свя-но с появлением заметных концентраций дегидратированного иона H_5COCO^+. В таком случае должна была бы наблюдаться прямая про-рциональность между $k_{эфф}$ и ε_{400}. В действительности прямолинейной язи между $k_{эфф}$ и ε_{400} не имеется.

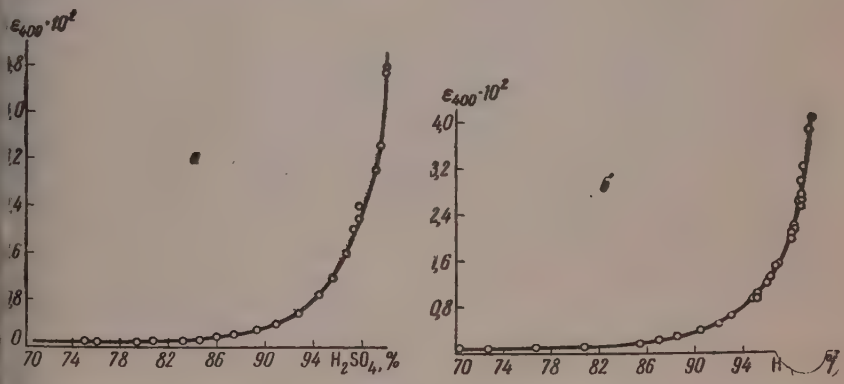


Рис. 4

Таким образом, для первичной ионизации бензоилмуравьиной кислоты лжна быть принята схема (2). Из уравнений:

$$\varepsilon_{400} = \varepsilon_0 c_B + \varepsilon_1 c_{BH^+}; \quad c_B + c_{BH^+} = 1 \text{ и } H_0 = pK_1 + \lg \frac{c_B}{c_{BH^+}}$$

лучаем, что

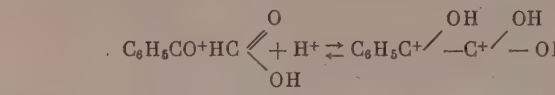
$$H_0 = pK_1 + \lg \frac{\varepsilon_{400} - \varepsilon_1}{\varepsilon_0 - \varepsilon_1},$$

е c_B и $_{BH^+}$ — концентрации неонизованной и ионизованной форм реа-нта. Если известны значения ε_{400} хотя бы в двух средах с разной ки-отностью и значения H_0 для этих сред, то ε_1 можно вычислить по урав-нию:

$$(H_0)_1 - (H_0)_2 = \Delta H_0 = \lg \left(\frac{\varepsilon_{400} - \varepsilon_1}{\varepsilon_0 - \varepsilon_1}\right)_1 - \lg \left(\frac{\varepsilon_{400} - \varepsilon_1}{\varepsilon_0 - \varepsilon_1}\right)_2. \quad (4)$$

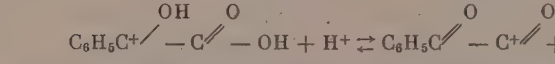
ак уже указывалось нами в предыдущей статье [4], вычисленное по урав-нию (4) значение ε_1 зависит от интервала концентраций H_2SO_4, исполь-ванного для расчета. Это связано с появлением при высоких кислот-стях среды заметных концентраций третьей формы бензоилмуравьиной слоты, также поглощающей в видимой области спектра [5]. Для рас-та ε_1 был взят интервал кислотностей, где имеется линейная зави-

симость между $\lg k_{эфф}$ и H_0, чтобы можно было пренебречь концентрацией третьей формы. Используя уравнение (4) в интервале от 90 до 96% H_2SO_4, для 15° были получены 9 значений ε_1. Среднее значение $\varepsilon_1 = 2{,}95 \cdot 10^2 + 0{,}25 \cdot 10^2$ *л/моль см*; $pK_1 = -9{,}63 + 0{,}06$. При 25° в интервале от 90 до 97% H_2SO_4 $\varepsilon_1 = 2{,}71 \cdot 10^2 \pm 0{,}2 \cdot 10^2$ (среднее из 9 значений) а $pK_1 = -9{,}5 + 0{,}1$. Мыслимы два пути образования третьей формы бензоилмуравьиной кислоты:



(5)

и



(6)

Выбор механизма второй ионизации бензоилмуравьиной кислоты не может быть сделан на основании имеющихся спектрофотометрических данных. Ни для первой, ни для второй ионизованных форм не обнаружено отдельных максимумов поглощения. При наличии коэффициента поглощения раствора в случае полной ионизации $C_6H_5COCOOH$ выбор механизма второй ионизации мог бы быть сделан на основании зависимости ε_{400} от кислотности среды [6]. Как уже упоминалось ранее, в данном случае не было возможности определить ни $k_{эфф}$, ни ε_{400} в условиях полной ионизации реагента. В связи с этим была сделана попытка вычислить значения ε_2 и pK_2 для ионизации по схемам (5) и (6). Молярный коэффициент поглощения дважды протонизованной формы бензоилмуравьиной кислоты ε_2 может быть вычислен при использовании следующих уравнений:

$$\varepsilon_{400} = \varepsilon_0 c_B + \varepsilon_1 c_{BH^+} + \varepsilon_2 c_{BH_2^{2+}}; \quad c_B + c_{BH^+} + c_{BH_2^{2+}} = 1;$$

$$H_0 = pK_1 + \lg \frac{c_B}{c_{BH^+}}; \quad H_+ = H_0 = pK_2 + \lg \frac{c_{BH^+}}{c_{BH_2^{2+}}}.$$

Из значений ε_{400} в интервале концентраций H_2SO_4 от 97 до 99,94% было вычислено среднее значение $\varepsilon_2 = 0{,}95 \cdot 10^3 + 0{,}2 \cdot 10^3$ *л/моль см* для 15°C. Таким же образом точно вычислить ε_2 для 25°C не было возможности. Дело в том, что при 25° и концентрациях H_2SO_4 выше 99,5% скорость процесса велика, и из-за неточности вносимой поправки на время перемешивания раствора трудно определить ε_{400} с необходимой точностью, хотя константу скорости в таких условиях (порядка 0,5 — 0,6 мин.$^{-1}$) еще можно определять спектрофотометрическим методом довольно точно. Так как коэффициенты поглощения мало изменяются с температурой, мы приняли, что и для 25° $\varepsilon_2 = 0{,}95 \cdot 10^3$ *л/моль·см*. Затем были вычислены $pK_2 = -10{,}96 \pm 0{,}1$ для 15° и $pK_2 = -10{,}9 \pm 0{,}1$ для 25°.

Молярный коэффициент поглощения дегидратированной ионизованной формы ε_2, образующейся при ионизации бензоилмуравьиной кислоты по механизму (6), может быть вычислен из следующих соотношений:

$$H_0 = pK_1 + \lg \frac{c_B}{c_{BH^+}};$$

$$c_B + c_{BH^+} + c_{B^+} = 1; \quad \varepsilon_{400} = \varepsilon_0 c_B + \varepsilon_1 c_{BH^+} + \varepsilon_2 c_{B^+},$$

$$\lg \frac{c_B}{c_{B^+}} = \lg \frac{\varepsilon_{400} - \varepsilon_2}{\left(\varepsilon_0 + \varepsilon_1 \frac{c_{BH^+}}{c_B}\right) - \varepsilon_{400}\left(1 + \frac{c_{BH^+}}{c_B}\right)} = J_0^* - pK_1 - pK_2',$$

c_{B^+} — концентрация дегидратированной ионизованной формы: $J_0^* = {}_0 + \lg \frac{f_B}{f_{BOH_2^+}}$ (в работе [7] эта величина обозначена через C_0).

Если известны значения $(\varepsilon_{400})_1$ и $(\varepsilon_{400})_2$ для двух сред с кислотностя- $(J_0^*)_1$ и $(J_0^*)_2$, то

$$\frac{(\varepsilon_{400})_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_0 - (\varepsilon_{400})_1 + \left[\varepsilon_1 - (\varepsilon_{400})_1 \left(\frac{c_{BH^+}}{c_B}\right)_1\right]} - \lg \frac{(\varepsilon_{400})_2 - \varepsilon_2}{\varepsilon_0 - (\varepsilon_{400})_2 + \left[\varepsilon_1 - (\varepsilon_{400})_2 \left(\frac{c_{BH^+}}{c_B}\right)_2\right]} = (J_0^*)_1 - (J_0^*)_2. \quad (7)$$

і расчета ε_2 по уравнению [7] необходимо знать величины J_0^* раство- серной кислоты при концентрациях от 97 до 100% H_2SO_4. В работе измерены J_0^* только до 96% H_2SO_4 и для 97 и 98% H_2SO_4 приводят- экстраполированные данные по уравнению:

$$J_0^* = H_0 + \lg a_{H_2O} - 4{,}92.$$

нтервале 97 — 99% H_2SO_4 активность воды (a_{H_2O}) для 25° определяет- экстраполяцией из упругости водяного пара при высоких температу- . Неточность экстраполированных значений J_0^* связана с погрешно- ми в вычислении a_{H_2O}. Значения J_0^* при 25° для концентраций H_2SO_4 е 96% были вычислены нами из данных по ионизации бензоилбен- ной кислоты [6]. Так, $J_0^* = -18{,}79$ для 97% H_2SO_4; $J_0^* = -19{,}28$ для % H_2SO_4 и $J_0^* = -20{,}04$ для 99% H_2SO_4.

Оказалось, что для точного вычисления коэффициента поглощения ε_2 уравнению (7) имеющихся данных по зависимости ε_{400} от концентра- серной кислоты недостаточно. При 15° величины ε_{400} определены вплоть 100% H_2SO_4, однако ε_2 нельзя рассчитать из-за отсутствия значений для серной кислоты при 15°.

Обсуждение результатов

На основании полученных спектрофотометрических данных нельзя сде- ь однозначный вывод о механизме ионизации бензоилмуравьиной кис- ы. Выбор между схемами ионизации (5) и (6) в принципе может быть ан на основании кинетических данных.

Непротонизованная форма $C_6H_5COCOOH$ в изученных условиях не яется реакционноспособной. Однократно протонизованная форма также не является реакционноспособной, так как нет пропорциональ- ти между $k_{эфф}$ и c_{BH^+}. Таким образом, в реакции декарбонилирования $_5COCOOH$ реакционноспособным должен быть продукт второй иони- ии: либо дважды протонизованная молекула [по уравнению (5)], либо $C_6H_5COCO^+$ [по уравнению (6)].

Чтобы вывести уравнение скорости декарбонилирования $C_6H_5COCOOH$ случая, когда лимитирующей является стадия превращения дважды онизованной формы BH_2^{2+}, выразим концентрации c_B и c_{BH^+} через $^+$ и константы основностей K_1 и K_2:

$$K_1 = \frac{a_B\, a_{H^+}}{a_{BH^+}} = \frac{c_B}{c_{BH^+}} a_{H^+} \frac{f_B}{f_{BH^+}} = \frac{c_B}{c_{BH^+}} h_0; \quad (8)$$

$$K_2 = \frac{a_{BH^+} a_{H^+}}{a_{BH_2^{2+}}} = \frac{c_{BH^+}}{c_{BH_2^{2+}}} a_{H^+} \frac{f_{BH^+}}{f_{BH_2^{2+}}} = \frac{c_{BH^+}}{c_{BH_2^{2+}}} h_+ = \frac{c_{BH^+}}{c_{BH_2^{2+}}} h_0. \quad (9)$$

Подставив c_B и c_{BH^+} из (8) и (9) в уравнение баланса:

$$c_0 + c_{BH^+} + c_{BH_2^{2+}} = c,$$

получим общее выражение для концентрации дважды протонизованн формы:

$$c_{BH_2^{2+}} = \frac{\frac{1}{k_1}\frac{1}{k_2}h_0h_+}{1+\frac{1}{k_1}h_0+\frac{1}{k_1}\frac{1}{k_2}h_0h_+}c. \quad (1$$

Принимая, что молекулы BH_2^{2+} находятся в равновесии с активированны комплексом $(BH_2^{2+})^*$, можно написать уравнение для скорости процес в следующем виде:

$$-\frac{dc}{dt} = k_{ист}\frac{a_{(BH_2^{2+})^*}}{f_{(BH_2^{2+})^*}} = k_{ист}\frac{c_{BH_2^{2+}}f_{BH_2^{2+}}}{f_{(BH_2^{2+})^*}},$$

где $k_{ист}$ — истинная константа скорости, характеризующая вероятнос элементарного акта. В данном процессе состав активированного комп кса $(BH_2^{2+})^*$ должен быть таким же, как и дважды протонизованной мо кулы BH_2^{2+}. Поэтому можно принять, что коэффициенты активностей а тивированного комплекса $f_{(BH_2^{2+})^*}$ и дважды протонизованной молекул $f_{(BH_2^{2+})}$ равны. Приняв $f_{(BH_2^{2+})} = f_{(BH_2^{2+})^*}$, получаем

$$-\frac{dc}{dt} = k_{ист}\,c_{BH_2^{2+}} = k_{ист}\frac{\frac{1}{k_1}\frac{1}{k_2}h_0h_+}{1+\frac{1}{k_0}h_0+\frac{1}{k_1}\frac{1}{k_2}h_0h_+}c = k_{эфф}\cdot c. \quad (1$$

Если $H_0 = H_+$, то

$$-\frac{dc}{dt} = k_{ист}\frac{\frac{1}{k_1}\frac{1}{k_2}h_0^2}{1+\frac{1}{k_1}h_0+\frac{1}{k_1}\cdot\frac{1}{k_2}h_0^2}c = k_{эфф}\cdot c. \quad (1$$

Как следует из уравнения (12), при кислотностях среды, когда $\frac{1}{k_1}h_0 + \frac{1}{k_1}\frac{1}{k_2}h_0^2 \ll 1$, будет наблюдаться квадратичная зависимость от кисл ности среды. При больших кислотностях среды $\left(\frac{1}{k_1}\cdot\frac{1}{k_2}h_0^2 \gg \frac{1}{k_1}h_0 + 1\right.$ когда практически весь реагент будет находиться в виде дважды прот низованных молекул, должна быть достигнута независимость констан скорости от кислотности среды H_0.

Если вторая ионизация реагента заключается в дегидратации одна ды протонизованной формы [6], то концентрация ионов B^+ может бы вычислена по уравнению:

$$c_{B^+} = \frac{\frac{1}{k_1}\frac{1}{k_2'}j_0^* c}{1+\frac{1}{k_1}h_0+\frac{1}{k_1}\frac{1}{k_2}j_0^*},$$

$$k_2' = \frac{a_{BH^+}}{a_{B^+}a_{H_2O}}; \quad j_0 = \frac{h_0}{a_{H_2O}}\frac{f_{BH^+}}{f_{B^+}}.$$

Если лимитирующей является стадия разложения дегидратированного на, то при условии равенства коэффициентов активностей дегидратированных ионов f_{B^+} и активированного комплекса $f_{(B^+)^*}$ скорость реакции выражается уравнением:

$$\frac{dc}{dt} = k^*_{\text{ист}} \frac{a_{B^+}}{f_{B^+}} = k_{\text{ист}} c_{B^+} \frac{f_{B^+}}{f_{(B^+)^*}} = k_{\text{ист}} \frac{\frac{1}{k_1}\frac{1}{k_2} j_0^*}{1 + \frac{1}{k_1} h_0 + \frac{1}{k_1}\frac{1}{k_2'} j_0} c = k_{\text{эфф}} \cdot c. \tag{13}$$

При кислотностях среды, когда $\frac{1}{k_1} h_0 + \frac{1}{k_1}\frac{1}{k_2'} j_0^* \ll 1$, будет иметь место соотношение:

$$\lg k_{\text{эфф}} + J_0^* = \text{const}. \tag{14}$$

При малой степени второй ионизации реагента уравнения (12) и (13) имеют следующий вид:

$$k_{\text{эфф}} = k_{\text{ист}} \frac{\frac{1}{k_1}\frac{1}{k_2} h_0^2}{1 + \frac{1}{k_1} h_0}; \quad \frac{k_{\text{эфф}}\left(1 + \frac{1}{k_1} h_0\right)}{h_0^2} = k_{\text{ист}} \frac{1}{k_1}\frac{1}{k_2}; \tag{15}$$

$$k_{\text{эфф}} = k_{\text{ист}} \frac{\frac{1}{k_1}\frac{1}{k_2} j_0^*}{1 + \frac{1}{k_1} h_0}; \quad \frac{k_{\text{эфф}}\left(1 + \frac{1}{k_1} h_0\right)}{j_0^*} = k_{\text{ист}} \frac{1}{k_1}\frac{1}{k_2}. \tag{16}$$

В табл. 1 приведены значения $\frac{k_{\text{эфф}}\left(1 + \frac{1}{k_1} h_0\right)}{h_0^2}$ и $\frac{k_{\text{эфф}}\left(1 + \frac{1}{k_1} h_0\right)}{j_0^*}$ при 25° для различных концентраций серной кислоты. Значения k_1 вычислены из колориметрических измерений. Как видно из этой таблицы, экспериментальные данные не противоречат ни уравнению (15), ни уравнению (16). Это связано с тем, что именно в этой области концентраций серной кислоты $\Delta J_0^* \approx 2\Delta H_0$.

В табл. 1 приведены концентрации неионизованной, однажды протонизованной и дважды протонизованной форм реагента. Как видно из табл. 1, соотношение $k_{\text{эфф}}/c_{BH_2^{2+}}$ постоянно в изученном интервале концентрации серной кислоты. Для случая, когда вторая ионизация заключается в дегидратации однажды протонизованной формы, пока нельзя вычислить соотношение трех форм бензоилмуравьиной кислоты в средах с различной кислотностью из-за того, что неизвестна величина pK_2'.

Таким образом, на основании имеющихся кинетических данных нельзя отдать предпочтение ни одному из двух выше разобранных механизмов (12) или (13). Как нам кажется, вопрос о лимитирующей стадии декарбоксилирования бензоилмуравьиной кислоты может быть окончательно решен на основании данных о зависимости $k_{\text{эфф}}$ от H_0 и J_0^* в условиях, где имеется значительна молярная доля дважды ионизованной формы. При кислотностях среды, где степень ионизации реагента мала, наблюдаемая энергия активации $E_{\text{эфф}} = 25{,}2$ *ккал/моль* представляет собой сумму истинной энергии активации и теплот ионизации бензоилмуравьиной кислоты. Если принять $E_{\text{ист}} = 21$ *ккал/моль*, то сумма теплот ионизации $Q = 4$ *ккал/моль*.

Выводы

1. Спектрофотометрическим методом исследована кинетика декар нилирования бензоилмуравьиной кислоты при каталитическом возд ствии серной кислоты (от 85,46 до 99,9% H_2SO_4).

2. Относительно реагента реакция мономолекулярна, константа с рости сохраняет постоянство вплоть до полного разложения C_6H_5COCOO

3. Зависимость константы скорости $k_{эфф}$ от кислотности среды мо быть представлена уравнениями:

$$K_{эфф} = K_{ист} \frac{\frac{1}{k_1}\frac{1}{k_2}h_0^2}{1+\frac{1}{k_1}h_0+\frac{1}{k_1}\frac{1}{k_2}h_0^2}; \quad K_{эфф} = K_{ист} \frac{\frac{1}{k_1}\frac{1}{k_2}, f_0^*}{1+\frac{1}{k_1}h_0+\frac{1}{k_1}\frac{1}{k_2}f_0^*}$$

4. Показано, что первичная ионизация бензоилмуравьиной кисл заключается в присоединении протона. Определена константа основно pK_1 для 15 и 25°.

5. Лимитирующая стадия реакции декарбонилирования C_6H_5COCO заключается в мономолекулярном превращении иона, образующегося результате второй ионизации реагента. Для второй протонизации мыс мы схемы (5) и (6). Полученные экспериментальные данные не противо чат ни одному из приведенных выше механизмов второй ионизаг $C_6H_5COCOOH$.

6. Вычислена вторая константа основности бензоилмуравьиной к лоты при предположении, что вторая ионизация заключается в образо нии дважды протонизованной формы.

7. В средах, где степень ионизации реагента мала, видимая энергия а тивации $E_{эфф} = 25{,}2$ *ккал/моль*.

Академия наук СССР
Институт химической физики

Поступила
9.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. W. W. Elliott, D. L. Hammick, J. Chem. Soc., 3402, 1951.
2. K. Banholzer and H. Schmid, Helv. chim. acta, 39, 548, 1956.
3. Синтезы органических соединений, т. 3, ИИЛ, Москва, 19.
4. М. И. Винник, Р. С. Рябова, Н. М. Чирков, Докл. АН СССР, 1 1017, 1957.
5. M. A. Paul, F. A. Long, Chem. Rev., 57, 1, 1957.
6. М. И. Винник, Р. С. Рябова, Н. М. Чирков, Ж. физ. химии, 1993, 1959.
7. N. C. Deno, J. J. Jaruselski a. A. Schriesheim, J. Am Chem. Soc., 77, 3044, 1955.

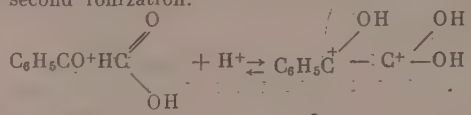
KINETICS AND MECHANISMS OF REACTIONS IN CONCENTRATED STRONG ACID MEDIA

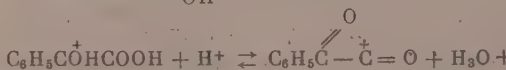
II. KINETICS OF THE DECARBONYLATION OF BENZOYLFORMIC ACID CATALYZED BY SULFURIC ACID

M. I. Vinnik, R. S. Ryabova and *N. M. Chirkov (Moscow)*

Summary

The decarbonylation of benzoylformic acid as catalyzed by sulfuric acid has b studied by means of a spectrophotometric method. The reaction is monomolecular w respect to $C_6H_5COCOOH$. The rate constant maintains a constant value up to the compl decomposition of the reagent. The primary ionization consists in the addition of a p ton to the molecule of benzoylformic acid. The limiting stage of the reaction consist the monomolecular conversion of the ion formed as the result of the second ionizat of the reagent. The experimental data obtained are in line with either of the t mechanisms of the second ionization:





ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXIII 1959 № 12

О РОЛИ ДАВЛЕНИЯ ПРИ ГАЗОФАЗНОМ ОКИСЛЕНИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

А. С. Бадриан, Н. С. Ениколопян и М. С. Фурман

Согласно современным представлениям механизмы окисления углево-
ородов в жидкой и газовой фазах принципиально не различаются [1—3].
пецификой жидкой фазы является исключительно высокая концентрация
агирующего углеводорода (концентрация углеводорода в жидкой фазе
олее чем в 10^3 раз выше его концентрации в газовой фазе при атмосфер-
м давлении), которая обусловливает протекание реакции при сравни-
льно низких температурах и существенным образом влияет на направ-
ние реакции.

Спецификой газофазного окисления углеводородов является наличие
инципиальной возможности варьирования условий реакции (в основ-
м температуры и давления) в очень широком диапазоне. Изменение в
ироких пределах температуры и давления исходной реагирующей сме-
приводит к конкуренции элементарных процессов [3], что в свою оче-
дь влияет на кинетику и направление реакции в целом.

Одним из нас [4] было показано, что при окислении углеводородов в
зовой фазе с ростом температуры порядок реакции по углеводороду па-
ет, а по кислороду растет. Это явление было объяснено конкуренцией
ементарных процессов с ростом температуры.

Очевидно, что изменение давления исходной смеси в широких преде-
х также должно привести к конкуренции элементарных процессов, что
свою очередь должно влиять на кинетику и направление реакции. Дей-
зительно, для любого радикала R возможны два пути реакции: мономо-
кулярный распад и бимолекулярное замещение, причем повышение дав-
ния будет способствовать второму пути.

При окислении углеводорода реакция протекает в основном через
имодействие алкильного радикала с кислородом с образованием гид-
перекисного радикала:

$$R + O_2 \rightarrow R\dot{O}O.$$

Образовавшийся перекисный радикал либо входит в реакцию с угле-
одородом, образуя гидроперекись [3] или спирт [2,5]:

$$R\dot{O}O + RH \rightarrow ROOH + \dot{R}; \qquad (1)$$

$$R\dot{O}O + RH \rightarrow R - \underset{\underset{O - R}{|}}{O} - \underset{|}{H} \rightarrow ROH + R\dot{O}; \qquad (1a)$$

о, предварительно изомеризуясь, разлагается на альдегид и спиртовый
дикал [3,6] или на альдегид и OH [7]:

$$R\dot{O}O \rightarrow R'CHO + R''O; \qquad (2)$$

$$R\dot{O}O \rightarrow R_1CHO + \dot{O}H. \qquad (2a)$$

Бимолекулярные реакции (1) и (2), как правило, протекают с меньшей
ргией активации ($E_1 \approx 10$ *ккал/моль* [3,8]), чем мономолекулярные ре-
ции (3) и (4) ($E_2 \approx 20$ *ккал/моль* [3]). Очевидно, что с увеличением тем-

пературы при данном давлении относительная доля выхода альдегидо должна увеличиваться, а доля гидроперекиси (или спирта с числом угле родных атомов, равным их числу в исходном углеводороде) должна умен шаться.

С ростом давления углеводорода при данной температуре будет набл даться обратная картина: относительная доля гидроперекиси (или спирт возрастет, а доля альдегида упадет.

При высоких температурах, когда реакция протекает в основном п уравнениям (2) или (2а), образовавшиеся спиртовые радикалы $\dot{R}''O$ мог либо реагировать с углеводородом, образуя спирты (с числом углеродны атомов, меньшим, чем в исходном углеводороде):

$$\dot{R}''\dot{O} + RH \rightarrow R''OH + \dot{R},$$

либо разлагаться на альдегид и радикал (или атом водорода):

$$R''\dot{O} \begin{cases} \nearrow R_1CHO + \dot{R}_2 \\ \searrow R_3CHO + \dot{H}. \end{cases}$$

Взаимодействие радикала $R''\dot{O}$ с углеводородом — бимолекулярная р акция замещения — протекает с энергией активации порядка 10 *ккал /моль* (разрывается связь C — H исходного углеводорода [D($н$-C_3H_7-H) ≈95—99 *ккал*] и образуется связь O — H [D(RO — H)≈90 *ккал* [8]], поэт му эта реакция слабо экзотермична). Мономолекулярная реакция разлож ния спиртового радикала сильно эндотермична (хотя и протекает без а тивационного барьера [9]). В этом случае также с ростом температуры (ил с понижением давления) относительная доля выхода спиртов падае а альдегидов возрастает.

В литературе имеются данные, частично подтверждающие наши ра суждения. Такое подтверждение мы находим в работах Ньюитта с сотру никами по окислению углеводородов в газовой фазе [10], в которых бы показано, в частности, что только увеличение концентрации метана прив дит к росту выхода метанола. Одним из нас [11] также было изучено вли ние давления на выход метанола при медленном окислении метана (сме 97% CH_4 + 3% O_2). Было установлено, что с увеличением давлен выход спирта растет, что объясняется увеличением концентрации метан Увеличение давления системы при постоянном парциальном давлен метана не приводит к росту выхода метанола.

Аналогичные результаты были получены при окислении пропана [10

Однако существующие в литературе данные недостаточны для того, чт бы можно было экспериментально подтвердить высказанные положения роли давления и температуры при газофазном окислении углеводородо Этот пробел частично восполняется проведенными нами исследования по окислению пропана кислородом воздуха при различных давлени и температурах.

Экспериментальная часть

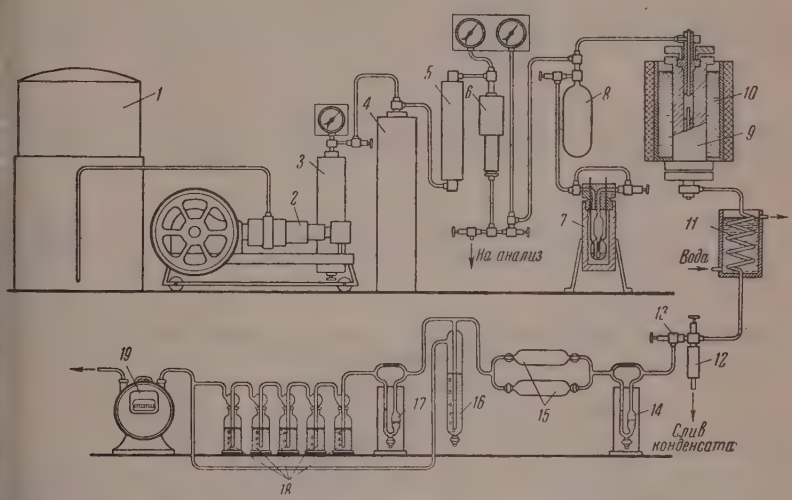
Изучение процесса окисления под повышенным давлением проводилось с пр пано-воздушными смесями состава 50 мол. % C_3H_8, 3 мол. % O_2 и 47 мол. % N_2 в стр евых условиях на установке, схематически изображенной на рис. 1.

Приготовленная в газгольдере пропано-воздушная смесь компрессором нагн талась в буфер, откуда через фильтр подавалась на реактор. Пройдя реактор, пр реагировавшая смесь поступала в водяной конденсатор, а затем в сепаратор, где о делялись жидкие продукты окисления; после редуцирования газовая смесь поступа в реометр, проходила через пипетки для отбора пробы на анализ и далее через газов часы выбрасывалась в атмосферу.

Одновременно часть газа с измеренной скоростью проходила через систему поглот телей, заполненных водой, где улавливались растворенные в газе продукты окислени не высадившиеся в сепараторе.

Ввиду того что реакция окисления пропана сильно экзотермична, возникала необ-имость отвода значительных количеств тепла, нарушающего изотермичность про-са. В целях уменьшения перепада температур в реакторе последний был изго-лен в виде массивного цилиндра из титанистой стали. Для большего приближе-к изотермическим условиям реактор погружали в термостат, заполненный распла-смеси калиевой и натриевой селитр. Благодаря применению селитряной бани пературный перепад по высоте реакционной зоны не превышал 2°.

Подвод газовой смеси в реактор и отвод прореагировавшего газа осуществлялся ез герметизированные головки, снабженные термопарными чехлами. Температура ерялась тремя хромель-алюмелевыми термопарами, расположенными на входе в ктор, в середине реакционной зоны и на выходе из реактора. Нагрев реактора ре-ировали вариатором напряжения, связанным с автоматическим электронным по-циалометром типа ЭПД-17. Для измерения давления служили манометры труб-ого типа; постоянство давления в системе поддерживалось автоматическим регуля-ом конструкции И. П. Сидорова [12].



1. Схема установки для окисления пропана под давлением: *1* — газгольдер; *2* — рессор; *3* — маслоотделитель; *4* — буфер; *5* — фильтр; *6* — электромагнитный ан регулятора давления; *7* — регулятор давления; *8* — емкость регулятора ения; *9* — реактор; *10* — селитряная баня; *11* — конденсатор; *12* — сепаратор; - редукционный вентиль; *14*, *17* — реометры; *15* — газовые пипетки; *16* — мано-стат; *18* — поглотительные склянки; *19* — газовые часы

Аналитическая методика. Анализ газовой фазы на содержание в CO_2, O_2, CO и C_nH_{2n} проводили на аппарате ГИАП [13], состав предельных углево-дов определяли методом газовой хроматографии [14].

Жидкие продукты окисления анализировали на содержание спиртов, альдегидов, нов и кислот.

Спирты определяли методом этерификации в эфиры муравьиной [15] или азотистой кислот; альдегиды — гидроксиламиновым методом и полярографически на ми-полярографе системы Гейровского. Содержание ацетона устанавливали колориметри-ски, измеряя при помощи фотоэлектроколориметра интенсивность окраски, да-ой ацетоном с нитропруссидом натрия. При этом, для устранения влияния аль-дов, определение проводили в аммиачной среде в присутствии избытка сульфата ония. Кислотность определяли титрованием 0,01 *N* NaOH.

Результаты экспериментов. Опыты проводились при ениях 5, 10 и 15 *атм*, температурах 325, 350 и 375° и различных менах пребывания газовой смеси в зоне реакции.

Основными жидкими продуктами реакции являлись уксусный и му-ьиный альдегиды, метанол и этиловый спирт. В меньших количествах и найдены кислоты (муравьиная и уксусная) и ацетон.

Результаты двух серий опытов, проводившихся при временах контакта 8 сек., представлены в табл. 1 и 2. Приведенные данные показывают,

Таблица 1

Накопление жидких продуктов окисления пропано-воздушной смеси и относительн выход ацетона

(время контакта 8 сек.)

Общее давление, *атм.*	Парциальные давления, *атм*·10²							$\varsigma = \frac{p_{C_{ац}}}{p_{C_{сп+альд}}} \cdot 1$
	CH_3COCH_3	C_2H_5OH	CH_3OH	C_2H_4O	CH_2O	$C_{ац}$	$C_{сп+альд}$	
				325°				
5	0,011	0,14	2,60	1,45	1,75	0,033	7,53	0,44
10	0,097	0,34	7,30	3,40	4,50	0,291	19,28	1,51
15	0,304	1,55	13,40	5,25	7,40	0,912	34,40	2,65
				350°				
5	0,006	0,15	2,95	2,05	2,20	0,018	9,55	0,19
10	0,089	0,98	8,50	5,90	5,10	0,267	27,36	0,98
15	0,285	1,75	13,80	8,90	8,70	0,855	43,80	1,95
				375°				
10	0,053	1,61	9,20	6,60	7,50	0,159	33,12	0,48
15	0,204	2,62	15,50	9,15	11,70	0,612	50,74	1,21

Таблица 2

Накопление жидких продуктов окисления пропано-воздушной смеси и относительн выход спиртов

(время контакта 4 сек.)

Общее давление, *атм*	Парциальное давление, *атм*·10²						$\alpha = \frac{\Sigma p_{сп}}{\Sigma p_{альд}}$	$\beta = \frac{p_{C_2H_5O}}{p_{CH_2O}}$
	C_2H_5OH	CH_3OH	C_2H_4O	CH_2O	$\Sigma p_{сп}$	$\Sigma p_{альд}$		
				325°				
5	0,09	1,7	1,15	1,45	1,79	2,6	0,69	0,05
10	0,24	5,3	3,1	3,6	5,54	6,7	0,83	0,045
15	1,09	9,3	4,5	6,2	10,39	10,7	0,97	0,117
				350°				
5	0,098	2,15	2,0	1,75	2,25	3,75	0,60	0,046
10	0,83	6,4	5,7	4,3	7,23	10,0	0,72	0,13
15	1,6	11,5	7,5	7,95	13,1	15,45	0,85	0,14
				375°				
5	0,51	3,43	2,6	3,25	3,94	5,85	0,67	0,15
10	1,56	8,5	5,7	7,1	10,06	12,8	0,79	0,18
15	2,7	15,2	8,4	11,3	17,9	19,7	0,91	0,18

что с повышением давления значительно возрастает выход всех жидк продуктов окисления. Однако относительная доля выхода альдегидов п этом понижается (табл. 2), что соответствует представлению о конкуре ции элементарных процессов.

Работами Н. В. Фок и А. Б. Налбандяна [17] по фотохимическому се сибилизированному атомами ртути окислению пропана, которые пров дились при низких давлениях (не выше атмосферного), установлено, ч при 300° и выше в продуктах реакции не обнаруживаются перекисные с единения. В наших опытах, проводившихся при повышенных давления

и также не находили гидроперекиси. Однако наличие ацетона в продук-
х реакции с несомненностью указывает на то, что в условиях наших опы-
в реакция (1) все же имеет место, так как образующаяся гидроперекись
опропила тотчас же разлагается на ацетон и воду по реакции:

$$C_3H_7OOH \rightarrow CH_3COCH_3 + H_2O.$$

этому о протекании реакции бимолекулярного взаимодействия пере-
сного радикала с молекулой углеводорода можно с известным приблиением судить по накоплению ацетона в продуктах реакции. Рсот выхода
етона с повышением давления и понижением температуры (рис. 2) ка-
твенно отражает конкуренцию между реакциями (1) и (2).

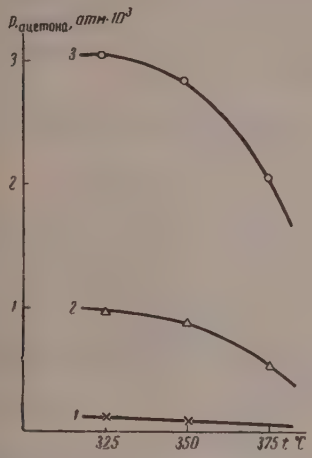


Рис. 2. Зависимость выхода ацетона от температуры. Давление: *1*—5 *атм*; *2* — 10 *атм*; *3*—15 *атм*; время контакта 8 сек.

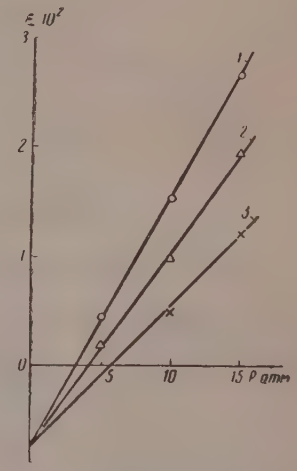


Рис. 3. Зависимость относительного выхода ацетона от давления. Температуры: *1* —325°; *2* — 350°; *3* —375°

Обсуждение результатов

Из уравнений реакций (1) и (2) для относительного выхода гидропе-
иси получим

$$\frac{d\,[ROOH]}{dt} = k_1\,[R\dot{O}O]\,[RH]; \quad \frac{d\,[RCHO]}{dt} = k_2\,[R\dot{O}O];$$

$$\frac{d\,[ROOH]}{d\,[RCHO]} = \frac{k_1}{k_2}\,[RH].$$

мы видим, относительный выход гидроперекиси должен расти линей-
с ростом давления реагирующей смеси.

Если полагать, что в начальных стадиях реакции концентрация про-
куточных продуктов линейно растет со временем, то можно считать, что

$$\frac{d\,[ROOH]}{d\,[RCHO]} = \frac{w_{ROOH}}{w_{RCHO}} = \frac{[ROOH]}{\Sigma\,[R'CHO]}.$$

да

$$\xi = \frac{[ROOH]}{\Sigma\,[R'CHO]} = \frac{k_1}{k_2}\,[RH] \sim P.$$

Поскольку продуктами мономолекулярного распада перекисного р дикала являются в основном альдегиды и спирты (образующиеся спиртовых радикалов R''Ȯ), то экспериментальное значение ξ выразит как отношение парциального давления углерода гидроперекиси (и ацетона) к сумме парциальных давлений углерода альдегидов и спирто Вычисленные таким путем из опытных данных значения ξ, приведенны табл. 1, показывают, что относительный выход ацетона, действитель растет линейно с ростом давления реагирующей смеси (рис. 3). Одна полученные изотермы пересекаются в некоторой точке, лежащей ниже н чала координат, что требует рационального объяснения. По-видимом это связано с распадом некоторой части гидроперекиси другими путям

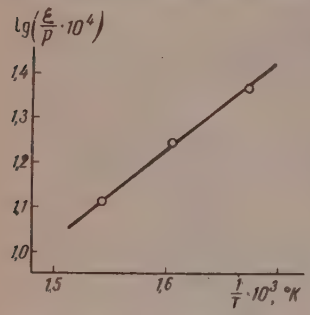


Рис. 4. Температурная зависимость относительного выхода ацетона

Для температурной зависимости относ тельного выхода гидроперекиси получаем

$$\xi = \frac{k_1^0 e^{-E_1/RT}}{k_2^0 e^{-E_2/RT}} [\mathrm{RH}] = k^0 e^{-(E_1-E_2)/RT} [\mathrm{RH}].$$

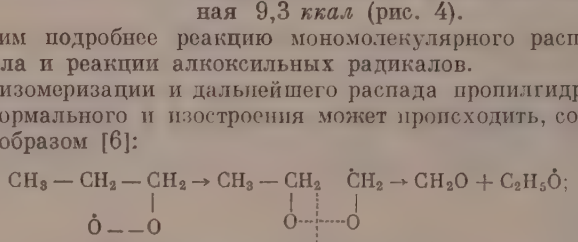
Как мы видели, $E_1 \approx 10$ *ккал*, $E_2 \approx$ *ккал*; следовательно,

$$\xi = k^0 e^{10000/RT} [\mathrm{RH}].$$

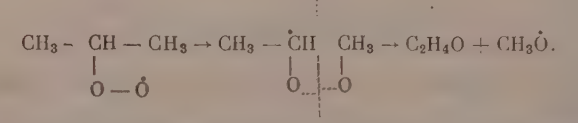
Таким образом, с ростом температуры о носительный выход гидроперекиси долж падать с энергией активации около 10 *кка* С этим значением хорошо согласуется выч сленная из экспериментальных данных в личина эффективной энергии активации, ра ная 9,3 *ккал* (рис. 4).

Рассмотрим подробнее реакцию мономолекулярного распада перекисного радикала и реакции алкоксильных радикалов.

Процесс изомеризации и дальнейшего распада пропилгидроперекисны радикалов нормального и изостроения может происходить, соответствен следующим образом [6]:



$$\mathrm{CH_3-CH_2-CH_2 \rightarrow CH_3-CH_2\ \dot{C}H_2 \rightarrow CH_2O + C_2H_5\dot{O}};$$



$$\mathrm{CH_3-CH-CH_3 \rightarrow CH_3-\dot{C}H\ CH_3 \rightarrow C_2H_4O + CH_3\dot{O}}.$$

Образующиеся спиртовые радикалы реагируют с исходным углевод родом с образованием соответствующих спиртов:

$$\mathrm{C_2H_5\dot{O} + RH \rightarrow C_2H_5OH + \dot{R}},$$

$$\mathrm{CH_3\dot{O} + RH \rightarrow CH_3OH + \dot{R}},$$

либо разлагаются по схеме:

$$\mathrm{C_2H_5\dot{O} \rightarrow C_2H_4O + \dot{H}} - 21\ \textit{ккал};$$

$$\mathrm{C_2H_5\dot{O} \rightarrow CH_2O + \dot{C}H_3} - 13\ \textit{ккал};$$

$$\mathrm{CH_3\dot{O} \rightarrow CH_2O + \dot{H}} - 25\ \textit{ккал}$$

(тепловые эффекты реакций (7), (8) и (9) вычислены Греем [9]).

Суммарная скорость образования спиртов из уравнений (5) и (6) рав

$$w_{\text{сп}} = w_{C_2H_5OH} + w_{CH_3OH} = k_5 [\mathrm{RH}] [\mathrm{C_2H_5\dot{O}}] + k_6 [\mathrm{RH}] [\mathrm{CH_3\dot{O}}].$$

Скорость расходования спиртовых радикалов по реакциям (7), (8) и (9)

$$w_7 = k_7 [C_2H_5\dot{O}]; \quad w_8 = k_8 [C_2H_5\dot{O}]; \quad w_9 = k_9 [CH_3\dot{O}].$$

Полагая, что скорость образования алкоксильных радикалов равна ɔрости их расходования в двух направлениях [уравнения (5) — (9) — ɔазование спиртов и альдегидов вследствие разложения спиртовых ра- калов], можно считать, что скорости образования соответствующих ьдегидов будут равны

$$w_{C_2H_4O} = w_7 + w_9 + w_6 = k_7 [C_2H_5\dot{O}] - k_9 [CH_3\dot{O}] + k_6 [RH] [CH_3\dot{O}];$$

$$w_{CH_2O} = w_8 + w_9 + w_7 + w_8 + w_5 = 2k_8 [C_2H_5\dot{O}] + k_5 [RH] [C_2H_5\dot{O}] + + k_7 [C_2H_5\dot{O}] + k_9 [CH_3\dot{O}].$$

Суммарная скорость образования альдегидов:

$$w_{альд} = w_{C_2H_4O} + w_{CH_2O} = (2k_7 + 2k_8 + k_5 [RH]) [C_2H_5\dot{O}] + + (2k_9 + k_6 [RH]) [CH_3\dot{O}]. \quad (11)$$

Применяя метод квазистационарности, получим

$$\frac{[C_2H_5\dot{O}]}{[CH_3\dot{O}]} = \frac{k_3 [н\text{-}C_3H_7O\dot{O}]}{k_4 [изо\text{-}C_3H_7O\dot{O}]} \frac{k_6 [RH] + k_9}{k_5 [RH] + k_7 + k_8}. \quad (12)$$

жно показать, что при сравнительно низких температурах и высоких ɔлениях

$$k_6 [RH] \gg k_9 \quad и \quad k_5 [RH] \gg k_7 + k_8.$$

Полагая, что предэкспоненты реакций (5) и (6) нормальны (прибли ельно 10^{-10} *см*^{3} *сек*$^{-1}$), а энергии активации равны 10 *ккал/моль*, ідем, что

$$k_5 = k_6 = 10^{-10} e^{-10000/RT}.$$

едовательно, множитель $\frac{k_6 [RH] + k_9}{k_5 [RH] + k_7 + k_8}$ в уравнении (12) с известным иближением можно принять равным единице, причем с тем большей ностью, чем выше давление. Тогда уравнение (12) принимает вид:

$$\frac{[C_2H_5\dot{O}]}{[CH_3\dot{O}]} = \frac{k_3}{k_4} \frac{[н\text{-}C_3H_7O\dot{O}]}{[изо\text{-}C_3H_7O\dot{O}]} = \varepsilon. \quad (13)$$

Очевидно, что ε является функцией только температуры и не зависит концентрации углеводорода и кислорода.

Из уравнений (10), (11) и (13) для относительного выхода спиртов учим

$$\alpha = \frac{w_{сп}}{w_{альд}} = \frac{1}{1 + 2 \frac{k_7\varepsilon + k_8\varepsilon + k_9}{(k_5\varepsilon + k_6) [RH]}}. \quad (14)$$

Как видно из уравнения (14), α не может быть больше единицы. д этой функции представлен на рис. 5.

При малых давлениях

$$2 \frac{k_7\varepsilon + k_8\varepsilon + k_9}{(k_5\varepsilon + k_6) [RH]} \gg 1$$

$$\alpha = \varkappa [RH],$$

$\varkappa = \frac{k_5\varepsilon + k_6}{2 (k_7\varepsilon + k_8\varepsilon + k_9)}$ является только функцией температуры. Таким азом, при малых давлениях функция $\alpha = f(P)$ может быть представ-

лена прямой линией. При очень больших давлениях α не зависит давления и приближается к единице,

Экспериментальные значения α, вычисленные из данных наших опытов как отношение суммы парциальных давлений спиртов к сумме парциальных давлений альдегидов в прореагировавшей газовой смеси, представлены в табл. 2. Как и следовало ожидать, относительный выход спиртов растет с повышением давления. При этом построенные по опытным данным кривые зависимости α от давления (рис. 6) имеют вид, аналогичный теоретической кривой (рис. 5).

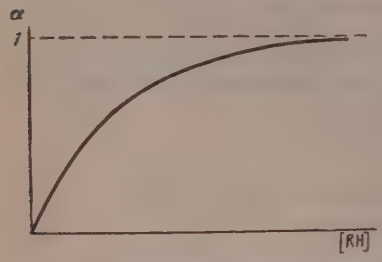


Рис. 5. Зависимость относительного выхода спиртов от давления (теоретическая кривая)

Найдем зависимость относительного выхода спиртов от температуры.

Для этого необходимо знать температурную зависимость ε и значения констант скоростей элементарных реакций. Из уравнения (13) отношение k_3/k_4, по-видимому, не зависит от температуры, так как маловероятно, чтобы энергии активации реакций радикалов нормального и изостроения сильно отличались друг от друга. Что же касается отношения концентраций алкилперекисных радикалов, то, как известно [3], энергия активации образования радикала нормального строения на 5 *ккал* больше энергии активации образования радикала изостроения, а стерический фактор больше в три раза. Поэтому можно считать, что

$$\varepsilon = 3e^{-5000/RT}.$$

Вычислим константы скоростей реакций (7), (8) и (9). По данным Н. Н. Семенова [3], реакция (10) имеет энергию активации $E_0 = 7$ *ккал/моль*.

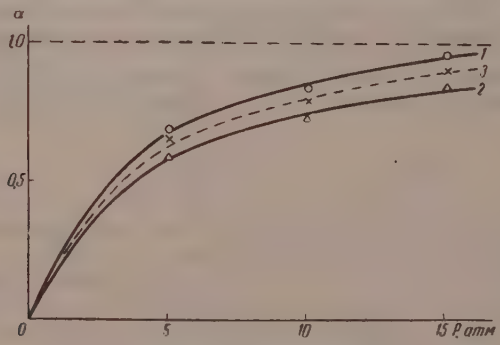


Рис. 6. Зависимость относительного выхода спиртов от давления. Температура: *1* — 325°; *2* — 350°; *3* — 375° С; время контакта 4 сек.

Если рассматривать обратные реакции (7) и (9) как реакции присоединения с разрывом двойной связи, то можно считать, что они имеют малую энергию активации ($E_0 \approx 3$ *ккал/моль*) и небольшой стерический фактор. Учитывая отрицательные тепловые эффекты этих реакций [9], найдем $E_7 = 24$ *ккал*, $E_8 = 20$ *ккал* и $E_9 = 28$ *ккал*. Предэкспоненты этих реакций нормальны (около 10^{13} сек.$^{-1}$). Следовательно, константы скоростей равны

$$k_7 = 10^{13}e^{-24000/RT},\ k_8 = 10^{13}e^{-20000/RT}$$

$$k_9 = 10^{13} e^{-28000/RT}.$$

Значения α, вычисленные по уравнению (14), для различных темпера-р при давлениях 1 и 10 *атм* приведены в табл. 3.

Таблица 3

P, атм	600°	650°	700° K
1	0,86	0,68	0,47
10	0,99	0,95	0,90

Как мы видим, с ростом температуры относительный выход спиртов па-эт. Уменьшение относительной доли спиртов с повышением температу-до 350° наблюдалось нами экспериментально при всех исследованных злениях (рис. 6). Некоторое уве-чение α с дальнейшим ростом пературы до 375°C можно объ-ить более энергичным распадом дегидов при высоких темпера-рах.

Из уравнений (5) и (6) отно-ние скорости образования эти-вого спирта к скорости образо-ния метилового спирта равно

$$= \frac{w_{C_2H_5OH}}{w_{CH_3OH}} = \frac{k_5}{k_6}\frac{[C_2H_5\dot{O}]}{[CH_3\dot{O}]} = \frac{k_5}{k_6}\varepsilon.$$

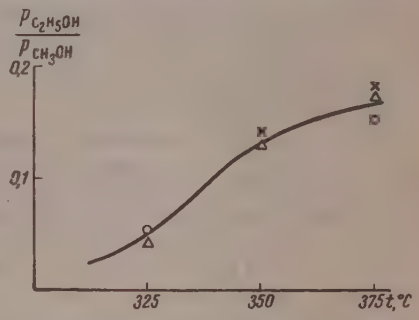


Рис. 7. Зависимость относительного выхода этилового спирта от температуры

Очевидно, что β не зависит от нцентрации компонентов и дав-ния и является функцией только мпературы, причем, исходя из температурной зависимости ε, относитель-я доля этилового спирта должна расти с увеличением температуры, что подтверждается результатами наших опытов (рис. 7).

Выводы

1. Изучено влияние давления и температуры на процесс окисления опано-воздушной смеси состава 50 мол. % C_3H_8, 3 мол. % O_2 и 47 мол. %. Опыты проводились при давлениях 5, 10 и 15 *атм* и температурах 325, 0 и 375°C в струевых условиях при малых временах пребывания газо-й смеси в зоне реакции (4—8 сек.).

2. Установлено, что относительный выход гидроперекиси (или ацето-) растет линейно с повышением давления реагирующей смеси и падает ри увеличении температуры с энергией активации около 10 *ккал*.

3. Показано, что относительный выход спиртов α растет с увеличени-давления (или концентрации углеводорода) и падает с ростом темпера-ры. Зависимость α от давления изображается кривой, асимптотически иближающейся к значению α = 1.

4. Найдено, что отношение скорости образования этилового спирта скорости образования метилового спирта практически не зависит от дав-ния реагирующей смеси или концентрации углеводорода; относительная ля этилового спирта растет с увеличением температуры.

5. Полученные закономерности объясняются на основе представлений конкуренции элементарных реакций с изменением давления и темпера-ры при газофазном окислении углеводородов.

Государственный институт азотной промышленности.
Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
11.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Л. К. Обухова, Н. М. Эмануэль, Успехи химии, **26**, 416, 1957.
2. Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, А. Б. Налбандян, Ж. физ. химии, **30**, 798, 1956.
3. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1958.
4. Н. С. Ениколопян, Ж. физ. химии, **33**, 642, 1959.
5. В. Иост, Взрывы и горение в газах, ИИЛ, М., 1952.
6. В. Я. Штерн, Сборник «Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе», Изд-во АН СССР, 1955.
7. R. Norrish, Disc. Faraday Soc., № 10, 269, 1951.
8. В. Н. Кондратьев, Успехи химии, **26**, 861, 1957.
9. P. Gray, Fifth Symposium on Combustion. N. Y., 1955, стр. 535.
10. D. Newitt, Chem. Rev., **21**, 299, 1937.
11. М. С. Фурман, А. Д. Шестакова, Сборник «Химическая переработка нефтяных углеводородов», Изд-во АН СССР, 1956.
12. И. П. Сидоров, В. Н. Шишкова, М. И. Темкин, Тр. ГИАП, вып. 6, ГХИ, М., 1956.
13. М. А. Шполянский, Заводск. лаборатория, № 5, 530, 1951.
14. Д. А. Вяхирев, А. И. Брук, С. А. Гуглина, Докл. АН СССР, 577, 1953.
15. А. Н. Гуляева, В. Ф. Поликарпова, З. К. Ремиз, Анализ продуктов производства дивинила из этилового спирта по способу С. В. Лебедева, ГХИ, М., 1950.
16. W. M. Fischer, A. Schmidt, Ber., **57**, 693, 1924.
17. Н. В. Фок, А. Б. Налбандян, Сборник «Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе», Изд-во АН СССР, 1955.

ON THE PART PLAYED BY PRESSURE IN THE GASEOUS PHASE OXIDATION OF HYDROCARBONS

A. S. Badrian, N. S. Enikolopyan and *M. S. Furman (Moscow)*

Summary

The effect of pressure and temperature on the oxidation of a propane-air mixture of the composition: C_3H_8 50 mole %, O_2 3 mole% and N_2 47 mole % has been investigated. Runs were made at 5, 10 and 15 atm. and 325, 350 and 375°C under flow conditions and short durations (4—8 sec) of the gaseous mixture in the reaction zone.

The relative hydroperoxide (or acetone) yield has been shown to increase linearly with the pressure of the reaction mixture and to fall with increasing temperature, the temperature coefficient amounting to about 10 kcal.

The relative alcohol yield α has also been shown to increase with the pressure (hydrocarbon concentration) and fall with rise in temperature. The dependence of upon the pressure is depicted by a curve asymptotically approaching the value α =

The ratio of ethyl to methyl alcohol formation has been found to be practically independent of the pressure of the reacting mixture or hydrocarbon concentration. The relative fraction of ethyl alcohol grows with rise in temperature.

The relationships established are explained on the basis of competition of elementary reactions with change in pressure and temperature.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 12

КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ АММИАКА НА ПЛАТИНЕ ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ

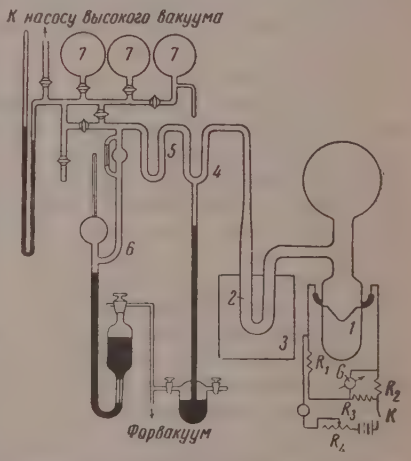
Л. О. Апельбаум и М. И. Темкин

Разложение аммиака на платине изучалось в ряде работ [1—4]. Данные кинетике разложения аммиака помогают выяснить закономерности галитического синтеза аммиака [5]. Исследование разложения аммиака платине при низких давлениях представляет интерес также в связи опросом о механизме образования азота при окислении аммиака на пла-овых сетках. В обычных условиях реакция окисления аммиака про-ает во внешнедиффузионной области [6], поэтому концентрация аммиа-у поверхности платинового катализатора весьма мала, т. е. соответ-вует низким парциальным давлениям аммиака.

Чтобы избежать искажения результатов, обусловленного поглощением миака стеклянными поверхностями, разложению подвергался пар ам-ака, который находился в равновесии с твердым аммиаком, поэтому пар-альное давление аммиака в ходе реакции оставалось постоянным. Ана-гичная методика была ранее применена для исследования окисления миака при низких давлениях [7].

Экспериментальная часть

Схема установки дана на рисунке. В колбах *7* содержался сухой чистый аммиак, г, полученный разложением азида натрия, и электролитический водород, очищен-ї от следов кислорода и паров воды. Разложение аммиака проводилось на платино-проволоке диаметром 0,1 *мм* и длиной 13 *см*, которая была приварена к массивным тиновым вводам и нагревалась электри-ким током. Температура проволоки опре-ялась по электрическому сопротивле-, при этом вносились поправки на ох-дение концов вводами [8]. Повторные ерения сопротивления при 0° С показа-что протекание реакции разложения пака не изменяет сопротивления про-оки. Объем, в котором собирались про-ты реакции, был равен 1550 *см*³. Для ержания постоянства температуры при текании реакции платиновая проволо-была включена в схему моста Уитстона. а нагревающего тока регулировалась чтобы мост оставался в равновесии. Ловушка *2* находилась в криостате *3* и ржала твердый аммиак. Применялся остат, сходный с описанным А. И. Ша-тейном [9]. Теплоизолированный мед-стакан был заполнен амиленом *; в находились ловушка *2*, терморегулятор, ке заполненный амиленом, термометр отивления, мешалка и нагревательная аль. К стакану был припаян медный стержень, который погружался в стакан ара, наполненный жидким воздухом; уровень жидкого воздуха поддерживался оянным. По стержню отводилось больше тепла, чем требуется для поддержания оянной температуры. Постоянство температуры достигалось за счет нагреватель-устройства. Температура криостата в различных опытах менялась от —130° до



* Амилен был получен дегидратацией изоамилового спирта на Al_2O_3 при 400° С.

—140° С. В каждом опыте она поддерживалась постоянной с точностью до ±0,15°. Ловушка *2* предохраняла платиновый катализатор от попадания паров ртути и смазк

За ходом реакции следили по приросту давления при помощи манометра Мак-Ле да *6*. Давления аммиака, измеряемые манометром Мак-Леода, были ниже истинных. С ответствующие поправки определялись сопоставлением показаний манометра Ма Леода и манометра с кварцевой нитью (манометр Лэнгмюра — Габера); они составля от 1,5·10⁻³ до 1,0·10⁻³ *мм* рт. ст. в интервале давлений аммиака от 3 до 17·10⁻³ *мм* рт. Специальные опыты показали, что величина поправки сохраняется практически пе менной и при измерении давления смесей N_2, H_2, NH_3, поэтому сумма парциальн давлений H_2 и N_2 в присутствии аммиака определялась манометром Мак-Леода с опр кой, не превышавшей 2%.

При измерении скорости реакции нагревающий ток включался периодически определенные промежутки времени; измерения давления выполнялись при выключ ном токе после установления постоянного давления в системе. При переходе к с дующему опыту азотоводородную смесь откачивали, при этом для предотвращен уноса аммиака из системы ловушка *5* охлаждалась жидким воздухом.

Разложение аммиака при температурах 900 1357°С. Данные, характеризующие зависимость скорости разложения а миака от его парциального давлен для этой области температур, пре ставлены в табл. 1. Отношение су мы парциальных давлений H_2 и N образовавшихся за 1 мин., к парц альному давлению аммиака прибл зительно постоянно. Отсюда след ет, что скорость реакции пропорци нальна давлению аммиака.

Таблица 1

900°С; время реакции 1 мин.

Давление NH_3, P_{NH_3} *мм*, рт. ст.·10³	Давление азотоводородной смеси $P_{H_2}+P_{N_2}$, *мм* рт. ст·10³	$\frac{P_{H_2}+P_{N_2}}{P_{NH_3}}$
4,9	8,2	1,7
11,6	20,3	1,7
31,6	51,8	1,6
52,6	76,4	1,5

Из опытов, представленных табл. 2 и 3, следует, что реакция н значительно тормозится ее продукт ми. Наблюдаемое небольшое паден скорости реакции при накоплении азота и водорода или при добавлен их может быть обусловлено также уменьшением давления аммиака в хо реакции вследствие замедления его поступления сквозь трубку, соединя щую ловушку *2*, содержащую твердый аммиак, с реакционным сосудом. Наличие эффекта такого рода видно из данных, приведенных в табл. 4. Если часто прерывать реакцию, давая после этого давлению аммиака в разных частях системы уравняться, то за данное суммарное время реакции разлагается больше аммиака, чем при непрерывном течении реакции. Различие, однако, невелико, поэтому можно считать, что отклонения давления аммиака в реакционном сосуде от его давления в ловушке *2* не вносят больших искажений в результаты опытов. Таким образом, кинетика реакции с достаточной точностью описывается простым уравнением:

$$\omega = k_1 P_{NH_3}, \qquad (1)$$

Таблица 2

1357°С; $P_{NH_3} = 11,5 \cdot 10^{-3}$ *мм* рт. с

Время реакции, минуты	$P_{H_2}+P_{N_2}$, *мм* рт. ст.·10³	Прирост $P_{H_2}+P_N$ за 0,25 ми *мм* рт. ст.
0	0,0	
0,25	10,7	10,7
0,50	21,1	10,4
0,75	29,2	8,1
1,00	37,8	8,6
1,25	45,6	7,8
1,50	53,0	7,4
1,75	60,6	7,6
2,00	68,6	8,0
2,25	76,6	8,0
2,50	83,3	6,7
2,75	90,6	7,3
3,00	97,3	6,7

где ω —скорость реакции, P_{NH_3}—парциальное давление аммиака. Как ви но из табл. 5, скорость реакции мало зависит от температуры. При пер ходе от 1357°С к более низким температурам (опыты 4 и 5) активность к тализатора несколько выше, чем в предшествовавших соответствующ опытах 1 и 2. Перед каждым измерением скорости реакции при данной т

Таблица 3

1357°C, время реакции 1 мин.; $P_{NH_3} = 11,6 \cdot 10^{-3}$ *мм* рт. ст.

Начальное давление N_2, *мм* рт. ст.·10^3	Начальное давление H_2, *мм* рт. ст.·10^3	Давление образовавшейся азотоводородной смеси, *мм* рт. ст.·10^3
0	0	37,4
5	0	36,6
0	16,0	35,1
0	52,8	29,8

Таблица 4

Давление продуктов реакции $P_{H_2} + P_{N_2}$ (*мм* рт. ст.·10^3) в зависимости от числа включений нагревающего тока N при данном суммарном времени реакции t; 1357°C, $P_{NH_3} = 11,5 \cdot 10^{-3}$ *мм* рт. ст.

$t = 1$ мин.		$t = 2$ мин.		$t = 3$ мин.	
N	$P_{H_2} + P_{N_2}$	N	$P_{H_2} + P_{N_2}$	N	$P_{H_2} + P_{N_2}$
1	34,4	1	59,3	1	81,2
4	37,8	2	61,2	3	85,0
—	—	8	68,6	12	97,3

ратуре производилась тренировка катализатора в атмосфере аммиака и той же температуре в течение 30 мин.

Используя данные опытов 3—5 и считая, что реакция протекает по авнению (1), получаем энергию активации для интервала температур)—1357°C, равную 5100 *кал*.

Скорость реакции, как функция температуры, описывается уравнени-

$$\omega = 1,5 \cdot 10^{19} e^{-5100/RT} P_{NH_3}. \qquad (1a)$$

есь скорость реакции ω выражена числом молекул NH_3, реагирующих 1 сек. на 1 *см*^{2} видимой поверхности платины, а P_{NH_3} дано в *мм* рт. ст. едэкспоненциальный фактор составляет около $^1/_{30}$ числа ударов текул NH_3 о поверхность катализатора.

Таблица 5

$P_{NH_3} = 11,6 \cdot 10^{-3}$ *мм* рт. ст; время реакции 1 мин.

№ опыта	Температура, °C	$P_{H_2} + P_{N_2}$, *мм* рт. ст.·10^3
1	900	16,5
2	1106	23,7
3	1357	37,0
4	1106	27,1
5	900	20,0

Представляет интерес следующее блюдение. Прокаливание платиой проволоки при температурах 0°C и выше в вакууме приводит олной потере ее каталитической ивности. Активность восстанавливается при продолжительном прокаании платины в атмосфере аммиа-

Поэтому после прокаливания волоки в вакууме наблюдается пеод индукции, когда скорость реакции практически равна нулю, после о она внезапно увеличивается до первоначального или более высокого чения. Так, например, после двухчасового прокаливания платины в уме при 1357°C в реакционной системе было создано давление аммиа- равное 10^{-2} *мм* рт. ст. При температуре проволоки 1357°C реакция ложения аммиака началась спустя 75 мин. после начала нагрева прооки. Сходные явления наблюдались при изучении реакций водорода с лородом на платине [10] и палладии [11]. Были предложены разные объяснения этих явлений [12].

Разложение аммиака при температура 474—564°С. В опытах по разложению аммиака при низких температура после вымораживания в криостате паров ртути и смазки, платиновую пр волоку предварительно прокаливали 5—10 мин. в атмосфере NH_3 п 1357°С. При такой методике в различных опытах, разделенных значител ным интервалом времени, были получены вполне воспроизводимые резул таты. Платиновый катализатор при температурах 480—560°С весьма чу ствителен к отравлению. Если в боковом отростке реакционного сосу поместить пицеин, то при 520°С активность платинового катализато непрерывно уменьшается от опыта к опыту и в течение 2 час. падает бол чем в пять раз. Первоначальная активность восстанавливается после продолжительного прокаливания платины в атмосфере NH_3 при 1357 В описываемых ниже кинетических опытах наблюдалось лишь небольш уменьшение активности платины, как это видно из данных, приведенн в табл. 6, в которой даны результаты двух опытов, следовавших непосре ственно один за другим.

Таблица 6

521°С; $P_{NH_3} = 11{,}5 \cdot 10^{-3}$ *мм* рт. ст.

Время реакции, минуты	$P_{H_2} + P_{N_2}$, *мм* рт. ст.·10^3	Константы скорости реакции $k_2 \cdot 10^6$ при		
		$n = 0{,}5$	$n = 0{,}73$	$n = 1$
0	0	—		
5	13,1	43,8	10,8	2,3
10	16,4	33,0	11,3	3,3
20	20,7	30,4	12,2	4,3
35	24,0	20,4	9,4	3,8
50	26,1	15,5	7,7	3,4
70	28,4	14,5	7,6	3,6
100	31,1	12,9	7,2	3,7
130	33,0	10,1	5,9	3,2
160	34,0	5,7	3,8	2,0
190	35,0	5,8	4,7	2,1
220	35,8	4,9	3,3	1,9
250	36,8	6,3	4,1	2,5
0	0			
5	12,4	38,1	9,1	1,85
10	15,6	29,6	9,8	2,80
20	19,1	21,9	8,5	2,84

Скорость реакции со временем резко уменьшается (см. столбец 2 табл. Опыты с добавками водорода и азота показали, что тормозящее действие скорость реакции оказывает только водород (см. табл. 7 и 8), что сог суется с результатами Хиншельвуда [1], Шваба и Шмидта [3], но не Ш ба [2].

Таблица 7

521°С; $P_{NH_3} = 11{,}5 \cdot 10^{-3}$ *мм* рт. ст.

Время реакции, минуты	Начальное давление N_2, *мм* рт. ст.·10^3	Давление образовавшейся азотоводородной смеси, *мм* рт. ст.·10^3
0	0	0
5		11,5
10		14,5
0	8,4	0
5		11,0
10		13,9
0	13,1	0
5		11,6
10		14,6

Таблица 8

521°C; $P_{NH_3} = 11,5 \cdot 10^{-3}$ *мм* рт. ст.

Время реакции, минуты	Начальное давление H_2, *мм* рт. ст.·10^3	Давление образовавшейся азотоводородной смеси, *мм* рт. ст.·10^3	$k_2 \cdot 10^6$ при $n = 0,73$
0	0		
5		12,4	9,1
10		15,6	9,8
22		19,4	8,0
42		23,1	7,1
73		27,4	7,7
0	8,5	—	—
5		3,5	9,2
10		6,0	10,5
0	16,4	—	—
10		1,9	8,3
30		4,3	6,7

Ранее на основании литературных данных был сделан вывод [5], что нетика реакции разложения аммиака на платине описывается уравнеем вида

$$\omega = k_2 \left(\frac{P^2_{NH_3}}{P^3_{H_2}} \right)^n, \qquad (2)$$

k_2 и n — постоянные, причем $n = 0,73$. Так как в течение опыта P_{NH_3} гается постоянным, а ω и P_{H_2} соответственно равны

$$\frac{1}{2}\frac{dP}{dt} \text{ и } \frac{3}{4}P,$$

P — общее давление образовавшейся за время t азотоводородной еси, то интегрирование уравнения (2) приводит к выражению

$$\frac{1}{3n+1}\left[\left(a + \frac{3}{4}P_2\right)^{3n+1} - \left(a + \frac{3}{4}P_1\right)^{3n+1}\right] = 2k_2 P^{2n}_{NH_3}(t_2 - t_1), \qquad (3)$$

a — начальное давление водорода, P_2 и P_1 значения P в моменты времени t_2 и t_1 (в опытах без добавления водорода $a = 0$). Константы скорости рассчитанные для различных значений n, приведены в табл. 6, 8 и 9.

Таблица 9

Температура реакции 521°C

P_{NH_3}, *мм* рт. ст.·10^3	Время реакции, минуты	$P_{H_2} + P_{N_2}$, *мм* рт. ст.·10^3	$k_2 \cdot 10^6$ при		
			$n = 0,5$	$n = 0,73$	$n = 1$
11,6	5	12,4	35,1	9,0	1,8
	10	15,3	26,4	8,7	2,4
	20	19,1	23,8	8,9	3,0
31,7	5	20,0	46,1	9,5	1,7
	12	25,2	25,9	9,4	1,8
	25	31,5	23,2	8,1	2,3
55,7	5	25,0	45,9	8,5	1,3
	10	31,0	32,6	8,5	1,8
	21	38,4	25,4	7,6	1,9

Из таблиц видно, что уравнение (2) с $n = 0{,}73$ удовлетворительно описывает кинетику реакции, если давление водорода не намного превосходит давление аммиака. Однако при накоплении в системе больших количеств водорода течение реакции отвечает скорее уравнению (2) с $n = 1$.

Средние константы скорости, вычисленные из результатов ряда опытов с $n = 0{,}73$ (давления в *мм* рт. ст., время в минутах) при различных температурах, приведены в табл. 10. Эти данные приводят к значению энергии активации, равному 49 300 *кал*.

Сопоставление скоростей окисления и разложения аммиака. Приводимые ниже данные по скорости разложения аммиака были получены в том же приборе на той же платиновой проволоке, которые служили для опытов по окислению аммиака при низких давлениях [7]. При 900° С* и давлении NH_3, равном $7{,}5 \cdot 10^{-3}$ *мм* рт. ст., в среднем скорость образования N_2 равнялась $38 \cdot 10^{-3}$ *мм* рт. ст. за 1 мин., а скорость образования N_2 $6{,}8 \cdot 10^{-3}$ *мм* рт. ст. за 1 мин. (скорость реакции окисления аммиака пропорциональна P_{NH_3} и не зависит от давления O_2). В опыте по разложению аммиака при тех же температуре и давлении NH_3 скорость образования N_2 до проведения опытов по окислению равнялась $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ *мм* рт. ст. за 1 мин., т. е. почти совпадала с наблюдавшейся при окислении NH_3. Спустя 1 час, после непрерывного прокаливания в атмосфере аммиака, скорость образования N_2 уменьшилась до $4{,}9 \cdot 10^{-3}$ *мм* рт. ст. за 1 мин.

Таблица 10

Температура, °С	479	521	564
Число опытов	2	9	4
$k_2 \cdot 10^6$	1,5	8,0	43,0

Обсуждение результатов

Кинетика разложения аммиака в низкотемпературной области, выражаемая уравнением (2), отвечает представлению, что лимитирующей скорость стадией реакции является десорбция азота. При исследованиях синтеза аммиака на железе, а также на вольфраме и нитриде молибдена, было получено значение $n = 0{,}5$ [5]. Можно думать, что n равно 0,5 в тех случаях, когда реакция протекает в области средних покрытий поверхности, где $n = \beta$, т. е. коэффициенту пропорциональности между изменениями энергии активации и теплоты адсорбции при изменении покрытия поверхности. Уравнение (2) формально описывает течение реакции и в области малых покрытий поверхности азотом, если считать $n = 1$. Это значение получено в описанных выше опытах при больших P_{H_2}. Поэтому естественно предположить, что реакция при больших P_{H_2} протекает в области малых покрытий поверхности, а при малых P_{H_2} — в области, переходной от средних покрытий к малым, чему отвечает значение n, промежуточное между 0,5 и 1.

Аналогичное изменение n с изменением отношения P_{NH_3}/P_{H_2} наблюдали Шваб и Крабетц для реакции разложения NH_3 на железе [13]. В их случае n принимает значения, лежащие между 0 и 0,5, что отвечает области, переходной от средних к большим покрытиям.

Результаты опытов в высокотемпературной области могут быть объяснены, если принять, что здесь лимитирующей скорость стадией является распад молекулы NH_3, ударяющейся о поверхность катализатора, с образованием адсорбированных продуктов распада.

---

* В предыдущей статье [7] была указана температура проволоки 820° С, вычисленная без введения поправки на охлаждающее действие вводов.

Представим механизм распада аммиака следующей схемой:

$$NH_{3(газ)} = NH_{2(адс)} + H_{(адс)}; \quad (4)$$

$$NH_{2(адс)} = NH_{(адс)} + H_{(адс)}; \quad (5)$$

$$NH_{(адс)} = N_{(адс)} + H_{(адс)}; \quad (6)$$

$$2N_{(адс)} = N_{2(газ)}; \quad (7)$$

$$2H_{(адс)} = H_{2(газ)}. \quad (8)$$

...ная выше интерпретация результатов означает, что уравнение (1) ...т скорость стадии (4), а уравнение (2) — скорость стадии (7) при равно... ...ии в отношении предшествующих стадий и стадии (8). Обозначим ...ичину ω, вычисляемую по уравнению (1) для различных температур ... помощи соответствующего значения энергии активации, через ω_1; ...ичину, вычисляемую таким же образом по уравнению (2), обозначим ... В низкотемпературной области должно соблюдаться неравенство ... ω_2, а в высокотемпературной области $\omega_2 \gg \omega_1$.

В табл. 11 приведены результаты расчета величин ω_1 и ω_2 при раз...ных условиях для $P_{NH_3} = P_{H_2}$. Скорости реакции ω_1 и ω_2 выражены ...лом молекул NH_3, разлагающихся за 1 сек. на 1 *см*² видимой поверх...ти платины.

Таблица 11

Температура, °C	Скорости реакции	P_{NH_3}, *мм* рт. ст.			
		10^{-3}	10^{-1}	1	10
521	ω_1	$6 \cdot 10^{15}$	$6 \cdot 10^{16}$	$6 \cdot 10^{17}$	$6 \cdot 10^{18}$
	ω_2	$5 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{13}$	$2 \cdot 10^{11}$	$4 \cdot 10^{9}$
900	ω_1	$17 \cdot 10^{15}$	$17 \cdot 10^{16}$	$17 \cdot 10^{17}$	$17 \cdot 10^{18}$
	ω_2	$20 \cdot 10^{17}$	$18 \cdot 10^{16}$	$4 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{14}$

...видно из таблицы, при $P_{NH_3} = P_{H_2} = 10^{-2}$ *мм* рт. ст., т. е. в области ...лих давлений, к которой относятся наши опыты, действительно со...даются ожидаемые неравенства. При $P_{NH_3} = P_{H_2} = 10$ *мм* рт. ст. не ...ко при низкой, но и при высокой температуре $\omega_1 \gg \omega_2$. Следовательно, ... высоких давлениях NH_3 от 1 *мм* рт. ст. и выше стадия (7) — десорб...язота остается лимитирующей при всех температурах, и кинетика ...ада аммиака описывается уравнением (2), как это и следует из ...тных данных Хиншельвуда [1], Шваба и Шмидта [3].

...Кемболл [14], изучая реакцию обмена NH_3 с D_2 на различных метал... установил, что в каждом акте реакции обменивается один атом H ...кулы NH_3. Он получил для энергии активации реакции обмена на ...ше величину, равную 5200 *кал*, совпадающую в пределах точности ...х опытов с энергией активации разложения NH_3 в высокотемпера...ой области. При 235°K, $P_{NH_3} = 5{,}8$ *мм* рт. ст. и поверхности пла...ы 100 *см*², по данным Кемболла, вступает в реакцию обмена $2{,}5 \cdot 10^{16}$ ...кул NH_3 за 1 сек. Из уравнения (1а) получаем для тех же условий ...ость первой стадии разложения NH_3, равную $17 \cdot 10^{16}$ молекул за ...к. Учитывая, что экстраполяция скорости разложения охватывает ...ма большой температурный интервал, следует считать согласие вели...скоростей достаточным. Таким образом, мы получаем дополнительное ...верждение вывода о том, что ω_1 представляет собой скорость реак... (4).

Табл. 11 показывает, что при температурах около 500°С и давлени выше 1 *мм* рт. ст. аммиак разлагается на платине весьма медленно. Есл однако, в системе присутствует кислород, связывающий водород в воду, скорость реакции разложения аммиака будет лимитироваться стадией (а не (7) и, следовательно, будет велика. Это делает понятным образован значительных количеств N_2 при низкотемпературном окислении NH представлявшее ранее трудности для объяснения [15].

Как указывалось выше, скорости образования азота при окислен аммиака и при разложении аммиака в высокотемпературной области по ти совпадают, а скорость образования окиси азота значительно больш скорости разложения аммиака.

Если принять, что скорость реакции (4) на покрытой кислородом п верхности платины не отличается существенно от соответствующей вел чины для свободной от кислорода платины, то мы должны заключи что реакция (4) приводит к дефиксации азота в процессе окисления амми ка, но не является промежуточной стадией при образовании NO. С друг стороны, можно предположить, что реакция (4) на поверхностном окис платины протекает значительно быстрее, чем на поверхности платины кислорода. Повышение скорости разложения аммиака непосредствен после опытов по его окислению (см. выше) говорит в пользу этого пре положения. Тогда нужно принять, что адсорбированные радикалы NH образующиеся в результате реакции (4), окисляются преимущественно NO по уравнению:

$$NH_{2(адс)} + O_2 = NO + H_2O,$$

и в меньшей степени разлагаются с образованием N_2 по уравнениям (5) —(

Выводы

Изучена кинетика разложения аммиака при низких давлениях (пор ка 10^{-2} *мм* рт. ст.) на поверхности платины в статической системе.

В области высоких температур (900—1350°С) скорость реакции разл жения пропорциональна давлению аммиака; реакция не тормозится продуктами и энергия активации равна 5100 *кал*. В области низких темп ратур (490—560°С) реакция разложения NH_3 тормозится водородом, ее скорость пропорциональна $(P^2_{NH_3}/P^3_{H_2})$, причем n изменяется от 0,73 д при увеличении давления водорода. Энергия активации равна 49 300 к (при $n = 0,73$).

Эти результаты показывают, что в области низких температур лими рующей стадией реакции является десорбция азота, причем степень п крытия поверхности азотом уменьшается с увеличением P_{H_2}: в области в соких температур скорость реакции лимитируется процессом распада м лекул аммиака при ударе о поверхность, являющимся первой стади суммарной реакции. Последний вывод подтверждается литературны данными по скорости обмена NH_3 с D_2. Расчет показывает, что лиш условиях низких давлений и высоких температур первая стадия реакц может стать лимитирующей.

Скорость образования азота при разложении аммиака в области вы ких температур близка к скорости образования азота в процессе ок ления аммиака.

Прокаливание платины в вакууме приводит к временной потере ка литической активности. Активность восстанавливается после некотор индукционного периода.

Высказаны некоторые соображения о механизме образования NO N_2 при окислении NH_3 на платине.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
12.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

C. Hinshelwood, R. Burk, J. Chem. Soc., 127, 1105, 1925.
G. M. Schwab, Z. phys. Chem., 128, 161, 1927.
G. M. Schwab, H. Schmidt, Z. phys. Chem., 3, 337, 1929.
J. K. Dixon, J. Amer. Chem. Soc., 53, 2071, 1931.
М. И. Темкин, С. Л. Киперман, Ж. физ. химии, 21, 927, 1947.
Л. О. Апельбаум, М. И. Темкин, Ж. физ. химии, 22, 179, 1948; 22, 195, 1948.
Л. О. Апельбаум, М. И. Темкин, Докл. АН СССР, 74, 963, 1950.
I. Langmuir, S. Macdane, K. B. Blodgett, Phys. Rev., 35, 479, 1930.
А. И. Шатенштейн, Сжиженные газы как растворители, ч. II, стр. 51, Оборонгиз, 1939.
H. Reischauer. Z. Phys. Chem., B 26, 399, 1934.
D. L. Chapman, J. Gregory, Proc. Roy. Soc., A 147, 68, 1934.
M. G. T. Burrows, W. H. Stockmayer, Proc. Roy. Soc., A 176, 474, 1940.
G. M. Schwab, R. Krabetz, Z. Elektrochem., 60, 855, 1956.
C. Kemball, Proc. Roy. Soc., 214, 413, 1952.
L. Andrussow, Z. angew. Chem., 39, 321, 1926.

KINETICS OF THE DECOMPOSITION OF AMMONIA ON PLATINUM AT LOW PRESSURES

L. O. Apel'baum and *M. I. Temkin (Moscow)*

Summary

The kinetics of the ammonia decomposition on platinum at low pressures (of the r 10^{-2} mm Hg) have been studied in a static system. In the high temperature (900—° C) the rate of the decomposition reaction is proportional to the ammonia pressure. reaction is not retarded by its products and the activation energy is 5100 cal. In low temperature range (490—560° C) the decomposition is retarded by hydrogen, ate being proportional to $(P^2_{NH_3}/P^3_{H_2})^n$, where n changes from 0.73 to 1 with increase he hydrogen pressure. The activation energy is 49300 cal (for $n = 0.73$).

These results show that in the low temperature range the rate-controlling step is the rption of nitrogen, the coverage of the surface with nitrogen decreasing with inc- e in P_{H_2}; in the high temperature range the rate of the reaction is controlled by the mposition of the ammonia molecules on their impact on the surface, this being the stage of the over-all reaction. This conclusion is confirmed by existing data on ate of NH_3 — D_2 exchange. A computation shows that the first step of the reaction be the controlling one only at low pressures and high temperatures.

In the high temperature range the rate of nitrogen formation in the decomposi- of ammonia approaches that in the oxidation of ammonia.

Heating of the platinum in vacuum leads to a loss of its catalytic activity. The acti- is restored after an induction period.

Some considerations concerning the mechanism of NO and N_2 formation in the ation of NH_3 on platinum are presented.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

КИНЕТИКА ПРЕВРАЩЕНИЙ ОКИСИ УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИ ЖЕЛЕЗНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Ю. Б. Каган, А. Н. Башкиров, Е. В. Камзолкина и А. Я. Розовский

Кинетика реакции разложения окиси углерода

$$2CO \rightarrow C + CO_2$$

изучалась многими авторами [1—4] в связи с ролью, которую она игра в металлургических и химических процессах. Опубликованные результа этих исследований содержат, однако, как это было показано ранее [ряд противоречивых данных.

Нами ранее изучалась кинетика этой реакции в присутствии плавлен железных катализаторов в интервале температур 240—410° [5]. В при н явшихся условиях наряду с образованием элементарного углерода реакции (1) происходило образование карбидов железа по реакции

$$2Fe + 2CO \rightarrow Fe_2C + CO_2,$$

которая (если не учитывать состояния, в котором находится углерод) фо мально может быть описана как реакция (1). В цитируемой работе была изучена суммарная реакция, складывающаяся из реакций (1) и и условно называемая в дальнейшем суммарной реакцией обуглерожи ния железа.

Было показано, что в присутствии применявшихся катализаторов интервале температур 240—370° кривые зависимости скорости суммарн реакции обуглероживания от времени на ее начальном этапе проходят рез максимум. Далее было показано, что при этих температурах в хо изучаемой реакции активность применявшихся железных катализатор сначала постепенно увеличивается, а затем падает до некоторой посто ной величины. Этим было доказано, что наличие указанных максимумов кинетических кривых обуглероживания обусловлено автокаталитическ характером изучаемой реакции на ее начальном этапе.

При температурах выше 370° на кривых зависимости скорости сумм ной реакции обуглероживания от времени появляется второй максиму При этом наблюдается разрушение зерен катализатора и повышение активности.

Для более полного понимания найденных закономерностей предста лялось необходимым расчленить суммарную реакцию обуглероживан и изучить каждую из реакций ее составляющих. С этой целью и было пр принято настоящее исследование.

Экспериментальная часть

Катализаторы, аппаратура и методика исследования описаны ранее [5]. Опы производились при атмосферном давлении. Окись углерода подавалась со скорост обеспечивающей ее значительный избыток. Глубина суммарной реакции обуглеро вания железа определялась на основании замеров количества выделяющегося и контролировалась путем сожжения обуглероженного катализатора (по Марс Скорость отложения элементарного углерода определялась на основании результа сожжения обуглероженного катализатора после его обработки водородом при 3 и 10 *атм* в течение 14 час. Количество образовавшихся карбидов находилось по р ности.

Катализаторы: 100 Fe_3O_4+ 6Al_2O_3+ 4,2SiO_2+ 1,2K_2O+ 0,5Cr и 100Fe_3O + 6Al_2O_3+ 4,2SiO_2+ 1,2K_2O+ 1,0 B_2O_3, восстановленные водородом при 800°, бы

вергнуты обуглероживанию — первый при температурах 310 и 336°, а второй при пературе 400°. Катализаторы были выбраны с учетом показанной ранее зависимости между их составом и свойствами [5]. В указанных условиях были сняты кривые зависимости скорости суммарной реакции обуглероживания от времени (рис. 1, 2 и 3). На указанных кривых были выбраны точки, характерные для различных периодов протекания изучаемой реакции: начального периода ускорения реакции, последующих периодов ее замедления и стационарного протекания, и для катализатора $100Fe_3O_4 + 6Al_2O_3 + 4{,}2\ SiO_2 + 1{,}2\ K_2O + 1{,}0\ B_2O_3$ — периода, когда реакция вторично приобретает автокаталитический характер. Затем образцы указанных катализаторов в соответствующих условиях подвергались обуглероживанию в течение времени, необходимого для достижения каждой из выбранных точек, продувались азотом до исчезновения следов CO_2 в отходящем газе, охлаждались в токе азота и анализировались описанным выше способом.

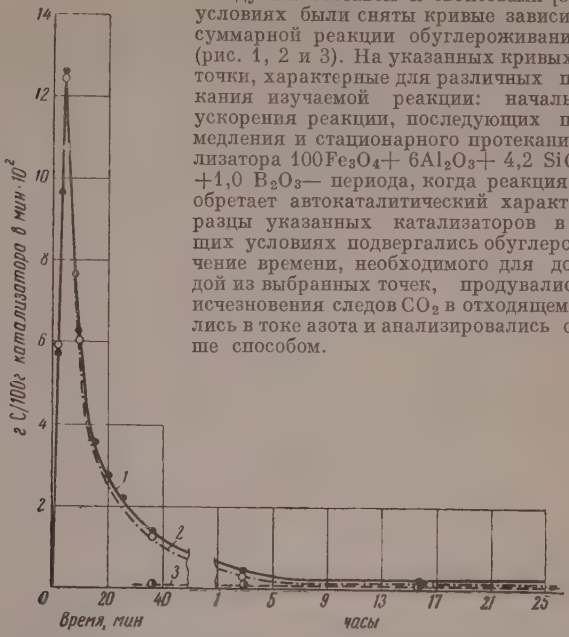


Рис. 1. Кинетические кривые обуглероживания— катализатора при 310° С: *1* — суммарное превращение, *2* — реакция 2, *3* — реакция 1

При проведении этих опытов во всех случаях брались новые пробы одного и того образца данного катализатора. Кинетические кривые, полученные при обуглероживании каждой из этих проб, совпадали с соответствующими участками исходных кинетических кривых обуглероживания данного катализатора, чем устанавливалась сопоставимость получаемых экспериментальных данных.

Таблица 1

висимость скорости реакции образования карбидного и элементарного углерода от времени

	Катализатор $100Fe_3O_4 + 6Al_2O_3 + 4{,}2SiO_2 + 1{,}2K_2O + 0{,}5Cr$							Катализатор $100Fe_3O_4 + 6Al_2O_3 + 4{,}2SiO_2 + 1{,}2K_2O + 1{,}0\ B_2O_3$		
	Обуглероживание при 310°			Обуглероживание при 336°				Обуглероживание при 400°		
	Скорость образования углерода, г/100г катализатора в минуту×10² за отрезки времени		Превращ. в карбид. железо в конце интервала, г/100г	Время от начала опыта, минуты	Скорость образования углерода, г/100г катализатора в минуту×10² за отрезки времени		Превращ. в карбид. железо в конце интервала, г/100г	Время от начала опыта, минуты	Скорость образования углерода, г/100г катализатора в минуту×10² за отрезок времени		Превращ. в карбид. железо в конце интервала, г/100г
	карбидного	элементарного			карбидного	элементарного			карбидного	элементарного	
	5,7	0	1,58	0—2	16,2	0	3,09	0—4	7,75	0	2,83
	12,6	0	5,08	2—5	19,5	0	8,40	4—8	8,85	0	6,09
3	6,3	0	9,16	5—13	8,5	0,37	14,66	8—23	5,7	1,86	14,03
)	1,28	0,117	14,77	13—60	1,42	0,32	20,85	23—43	4,9	1,57	23,17
70	0,38	0,0562	22,24	60—270	0,476	0,22	30,0	43—115	1,1	7,05	35,99
440	0,085	0,034	31,2	270—1440	0,024	0,275	32,48	115—120	0	87,5	35,99
880				1440—2880	0,0019	0,254	32,76	120—146	0	47,5	35,99

В результате проведенных опытов было определено количество ментарного и карбидного углерода, образовавшегося в применен условиях, за выбранные отрезки времени. На основании полученных ных были рассчитаны скорости реакции на разных этапах обуглеро вания. Результаты опытов сведены в табл. 1 и графически представл на рис. 1, 2 и 3.

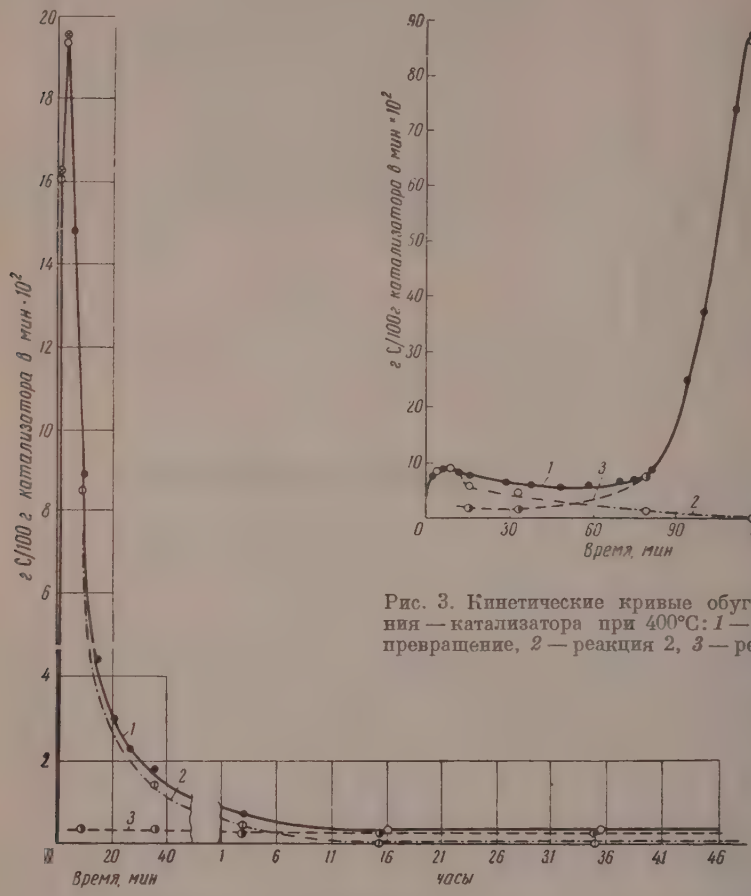


Рис. 3. Кинетические кривые обуглерожи ния — катализатора при 400°С: *1* — суммар превращение, *2* — реакция 2, *3* — реакция

Рис. 2. Кинетические кривые обуглероживания — катализатора при 336°С: *1* — суммарное превращение, *2* — реакция 2, *3* — реакция 1

Как видно из табл. 1, в примененных условиях происходит пол гидрирование карбидов железа, что доказывается отсутствием углер в образцах, гидрированных после краткого периода обуглероживан В то же время при гидрировании карбидов не затрагивается элемент ный углерод, на что указывает обнаруженное в описанных опытах г кращение карбидообразования при длительном обуглероживании.

Данные табл. 1 и рис. 1, 2, 3 показывают, что на начальном эт обуглероживания железа окисью углерода с измеримой скоростью п текает только карбидообразование. Эта реакция имеет автокаталит ский характер, обычный для большинства реакций с участием твер тел [6—8]. Увеличение активности катализатора во времени, наблю мое [5] на начальном этапе обуглероживания, относится только к ре ции (2) и обусловлено, по-видимому, появлением и ростом зароды

ой фазы и постепенным увеличением протяженности границы раздела : Fe_2C/Fe.

Из данных табл. 1 и рис. 1, 2 и 3 следует также, что при температурах ке 370° реакция разложения окиси углерода с образованием элемен-ного углерода начинается после достижения максимальной скорости бидообразования и затем постепенно замедляется (рис. 1) или идет римерно постоянной скоростью (рис. 2).

При температурах выше 370° в начальный период реакция (1) проте-т так же, как при низких температурах, а затем приобретает автока-итический характер (рис. 3). При этом максимальная интенсивность кции (1) наблюдается уже после кращения карбидообразования. обстоятельство, а также наб-даемое после достижения второго симума снижение во времени ско-ти реакции (1) при продолжаю-ся накоплении элементарного рода указывает на то, что в ном случае автокаталитический актер реакции не связан непо-дственно с каталитическим дей-ием какого-либо из ее продуктов. тих опытах образование углерода реакции (1) способствует повы-ию активности применяемого ка-изатора не прямо, а косвенно пу-разрушения его зерен.

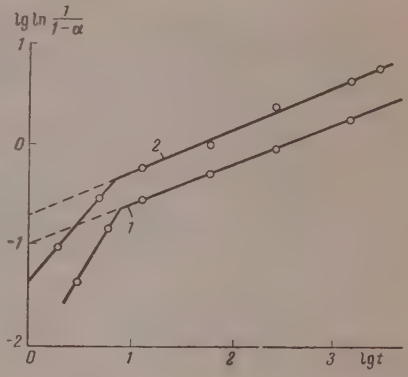


Рис. 4. Кинетика реакции карбидообразования: 1—при 310°С, 2—при 336°С

Табл. 1 и рис. 1, 2 и 3 показыва-что образование карбида железа нется, возможно, необходимой предпосылкой для протекания реакции Как видно, кинетика реакции карбидообразования имеет сложный актер, что обусловлено влиянием топохимических и диффузионных торов. Влияние последних должно сказываться уже на стадии авто-алитического протекания реакции, так как к моменту достижения симума скорости глубина превращения по железу превышает 5%, лощадь поверхности катализаторов этого типа, восстановленных при ких температурах, — порядка нескольких $м^2/г$ [9].

Экспериментальные данные, характеризующие карбидирование образ-$100Fe_3O_4 + 6Al_2O_3 + 4{,}2SiO_2 + 1{,}2K_2O + 0{,}5Cr$ при 310 и 336° и обработаны по топокинетическому уравнению Б. В. Ерофеева [10]:

$$\bar{\alpha} = 1 - e^{-k't^n}, \qquad (3)$$

α — степень превращения, k' и n — константы.

Максимальные превращения по железу были найдены при помощи фической экстраполяции и составили для первого образца 36,93% ля второго 33,23%.

Полученные результаты показаны на рис. 4 и сведены в табл. 2

Таблица 2

Результаты кинетического анализа экспериментальных данных по карбидированию железного катализатора

Температура, °С	Начальный участок		Участок после максимума		
	k'	n	k'	n	k, мин.$^{-1}$
310	$7 \cdot 10^{-3}$	1,7	0,1	0,4	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$
336	$4 \cdot 10^{-2}$	1,2	0,2	0,43	$9 \cdot 10^{-3}$

Как видно из рис. 4 для обеих температур наблюдается аналогич картина: экспериментальные точки укладываются на две пересекающ ся прямые, точки пересечения которых приблизительно соответству максимальной скорости реакции. Аналогичные результаты были получе В. В. Болдыревым и А. С. Ермолаевым [8] для имеющего автокатали ческий характер восстановления окислов никеля и меди.

Из значений k' и n для участка после достижения максимума скоро были рассчитаны величины наблюдаемых констант скорости реакц по соотношению, найденному Г. В. Саковичем [11]

$$k = nk'^{1/n}.$$

Полученные результаты также приведены в табл. 2.

Значение n для начального периода реакции, включающего максим скорости, превышает единицу, что указывает на протекание реакции в к нетической области [11].

Для пологих прямых, характеризующих протекание реакции пос достижения максимума, значение n — порядка 0.5, что по Г. В. Са вичу [11] свидетельствует о протекании реакции в диффузионной облас

Из сказанного следует, что реакция карбидирования железа прот кает по следующей схеме. На первой стадии возникают зародыши криста лов новой карбидной фазы, затем происходит их рост, сопровождающий увеличением поверхности раздела фаз карбид — железо. Реакция про кает, по-видимому, в кинетической области и имеет автокаталитическ характер. На второй стадии — после достижения максимума скорости ядра новой фазы начинают сливаться, образуя слой карбида, продвига щийся к центру гранулы. Границы раздела фаз сокращаются, поступ ние окиси углерода к этим границам и миграция углерода затрудняют Скорость реакции падает во времени, реакция протекает в диффузи ной области.

Выводы

1. Показано, что максимумы на кривых зависимости от времени ск рости суммарной реакции обуглероживания железа, наблюдаемые начальном этапе ее протекания в присутствии плавленых железных к тализаторов, обусловлены автокаталитическим характером реакц карбидообразования.

2. Реакция разложения окиси углерода с образованием элементарн углерода начинается после достижения максимальной скорости карби образования и затем, при низких температурах (до 370°), постепенно медляется или протекает с примерно постоянной скоростью.

3. Найдено, что второй максимум на кинетических кривых обугле живания, наблюдаемых при температурах выше 370°, объясняется псев автокаталитическим протеканием реакции разложения окиси углер с образованием элементарного углерода. В этом случае автокаталити ский характер реакции обусловлен разрушением зерен катализато

4. Кинетика реакции карбидообразования удовлетворительно о сывается топокинетическим уравнением (3).

5. Реакция карбидообразования в начальный период (до максиму скорости) протекает, по-видимому, в кинетической области, а затем пе ходит в диффузионную область.

Поступила
14.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Чуфаров, А. Н. Куликов, Металлург, № 3, 3, 1937.
2. О. А. Есин, П. В. Гельд, Физическая химия пирометаллургичес процессов, часть I, Металлургиздат, Свердловск—Москва, 1956, стр. 209.
3. H. A. Bahr, V. Jessen, Ber., 66, 1238, 1933.
4. W. Baukloh, G. Hieber, Z. anorgan. allgem. Chem., 226, 321, 1936.

А. Н. Башкиров, Е. В. Камзолкина, Ю. Б. Каган, Тр. Ин-та нефти АН СССР, 12, 235, 1958; Научные доклады высшей школы, № 1, 162, 1959.
G. M. Schwab, E. Pietsch. Z. Elektrochem., 35, 537, 1929.
Б. В. Ерофеев, Н. Кобозев, А. Богоявленская, К. Проскурнина, Ж. физ. химии, 12, 189, 1938.
В. В. Болдырев, А. С. Ермолаев, Ж. физ. химии, 31, 2562, 1957.
Ю. Б. Каган, А. Н. Башкиров, Л. И. Звездкина, Н. А. Орлова, Г. А. Клигер, Тр. Ин-та нефти АН СССР, 10, 262, 1957.
Б. В. Ерофеев, Докл. АН СССР, 52, 515, 1946.
Г. В. Сакович, Уч. зап. Томск. ун-та. 26, 103, 1955.

KINETICS OF CARBON MONOXIDE CONVERSION IN THE PRESENCE OF IRON CATALYSTS

Ю. Б. Kagan, A. N. Bashkirov, E. V. Kamzolkina, A. Ya. Rozovskii

(Moscow)

Summary

It has been shown that the maximum on the time—iron carbonization curves observed ie initial stages of the reaction in the presence of iron catalysts is due to the autoytic character of the reaction of carbide formation.

Decomposition of carbon monoxide with the formation of elementary carbon begins the maximum rate of carbide formation has been attained, following which at low eratures (up to 370°) it gradually slows down or proceeds at approximately constantity.

The second maximum on the kinetic carbonization curves observed at temperatures 370° is explained as due to the pseudocatalytic course of carbon monoxide decompoı with formation of elementary carbon. In this case the autocatalytic nature of the .on is due to degradation of the catalyst grains.

The velocity of the carbide forming reaction is satisfactorily described by the topoical equation

$$\alpha = 1 - e^{-k't^n}$$

The carbide formation reaction in the initial period (before the maximum rate .ained) evidently takes place in the kinetics region and then passes over to the ion region.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

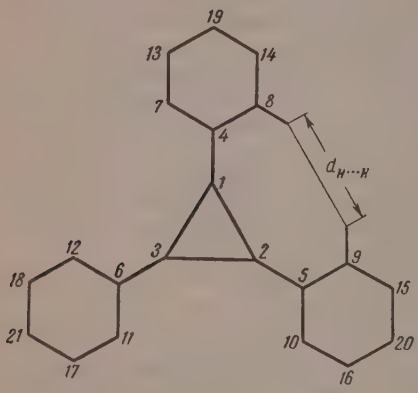
Т. XXXIII 1959 № 1

РАСЧЕТ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОПРОПЕНИЛ-КАТИОНА

Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич и А. Л. Чистяков

В связи с сообщением о синтезе *s*-трифенилциклопропенил-катиона [представляет интерес расчет энергий сопряжения как для указанно соединения, так и для гипотетических соединений подобного типа (C_3R где R — любая из групп: C_3H_2, C_4H_3, C_5H_4).

В настоящей статье методом молекулярных орбит в простейшей фор ЛКАО (линейных комбинаций атомных орбит) в π-электронном приближ нии исследован вопрос об устойчивости в смысле Гюккеля [2] указанны выше соединений. Согласно Гюккел устойчивым будет такое соединени у которого все связывающие молек лярные орбиты полностью заполнен π-электронами, тогда как молек лярные орбиты, не являющиеся св зывающими, пусты. Под связыва щей молекулярной орбитой пон мается такая, энергия которой мен ше, чем значение кулоновского инт грала α.



Расчет предполагает, что рассма риваемые соединения имеют плоск σ-скелет с группой симметрии C_{3} Кроме того, делаются обычные в уп мянутом методе допущения [3]. Пре положение о плоском σ-скелете о равдывается тем, что в самом неблагоприятном случае для *S*-трифени циклопропенил-катиона расстояние $d_{H\ldots H}$ (см. рисунок) между соседни ядрами атомов H (как, например, между ядрами атомов водорода, св занных с 8-м и 9-м атомами C) при длине связей C — C в 1,39 Å рав 1,93 Å. При длинах связей C — C между атомами 1—2, 2—3, 3— 1—4, 2—5, 3—6, равных 1,54 Å, $d_{H\ldots H} = 2{,}3$ Å (длина связи C — равна 1,08 Å). Удвоенный радиус сил ван-дер-Ваальса равен 2,4 Å; п этому отклонение от компланарности можно считать незначительны

Ниже приводится расчет *s*-трифенилциклопропенил-катиона, д остальных соединений приведены лишь результаты расчетов.

Обозначим через φ_i атомную $2p_z$ — орбиту i-го атома (нумерация взя в соответствии с рисунком). Атомные орбиты φ_i образуют базис пр водимого представления Г группы симметрии C_{3v}, которое распадает на неприводимые [4]:

$$\Gamma = 5A_1 + 2A_2 + 7E.$$

Ниже приведены базисы этих неприводимых представлений. Баз неприводимого представления A_1:

$$\Phi_1 = \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3;$$
$$\Phi_2 = \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6;$$
$$\Phi_3 = \varphi_7 + \varphi_8 + \varphi_9 + \varphi_{10} + \varphi_{11} + \varphi_{12};$$

$$\Phi_4 = \varphi_{13} + \varphi_{14} + \varphi_{15} + \varphi_{16} + \varphi_{17} + \varphi_{18};$$
$$\Phi_5 = \varphi_{19} + \varphi_{20} + \varphi_{21}.$$

зис неприводимого представления A_2:

$$\psi_1 = \varphi_7 - \varphi_8 + \varphi_9 - \varphi_{10} + \varphi_{11} - \varphi_{12};$$
$$\psi_2 = \varphi_{13} - \varphi_{14} + \varphi_{15} - \varphi_{16} + \varphi_{17} - \varphi_{18}.$$

зис неприводимого представления E:

$$f_1 = 2\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3; \qquad f_8 = 2\varphi_9 - \varphi_7 - \varphi_{11};$$
$$f_2 = 2\varphi_2 - \varphi_1 - \varphi_3; \qquad f_9 = 2\varphi_8 - \varphi_{10} - \varphi_{12};$$
$$f_3 = 2\varphi_4 - \varphi_5 - \varphi_6; \qquad f_{10} = 2\varphi_{10} - \varphi_8 - \varphi_{12};$$
$$f_4 = 2\varphi_5 - \varphi_4 - \varphi_6; \qquad f_{11} = 2\varphi_{13} - \varphi_{15} - \varphi_{17};$$
$$f_5 = 2\varphi_{19} - \varphi_{20} - \varphi_{21}; \qquad f_{12} = 2\varphi_{15} - \varphi_{13} - \varphi_{17};$$
$$f_6 = 2\varphi_{20} - \varphi_{19} - \varphi_{21}; \qquad f_{13} = 2\varphi_{14} - \varphi_{16} - \varphi_{18};$$
$$f_7 = 2\varphi_7 - \varphi_9 - \varphi_{11}; \qquad f_{14} = 2\varphi_{16} - \varphi_{14} - \varphi_{18}.$$

Беря совокупность функций $\Phi_i\,(i = 1, \ldots, 5)$, ψ_1, ψ_2, $f_i\,(i = 1, \ldots, 14)$ ачестве нового базиса представления Г, приводим вековое уравнение ода молекулярных орбит к клеточно-диагональной форме.

Неприводимому представлению A_1 соответствует вековое уравнение

$$\begin{vmatrix} X+2 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & X & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & X & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & X & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & X \end{vmatrix} = 0$$

э $X = \frac{(\alpha - E)}{\beta}$)*, которое представляется в виде:

$$X^5 + 2X^4 - 6X^3 - 10X^2 + 7X + 8 = 0.$$

иводим его корни, записанные в порядке возрастания:

$$X_1 = -2{,}61; \quad X_2 = -1{,}79; \quad X_3 = -0{,}76; \quad X_4 = 1{,}11; \quad X_5 = 2{,}05.$$

Неприводимому представлению A_2 соответствует вековое уравнение

$$\begin{vmatrix} X & 1 \\ 1 & X \end{vmatrix} = 0$$

$X^2 - 1 = 0$, корни которого равны $X_{1,2} = \pm 1$.

Неприводимому представлению E соответствует вековое уравнение

$$\begin{vmatrix}
X-2 & 1-X & 2 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
1-X & 2X-2 & -1 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
2 & -1 & 2X & -X & 0 & 0 & 2 & -1 & 2 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
1 & 2 & -X & 2X & 0 & 0 & -1 & 2 & -1 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 2X & -X & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & -1 & 2 & -1 \\
0 & 0 & 0 & 0 & -X & 2X & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 2 & -1 & 2 \\
0 & 0 & 2 & -1 & 0 & 0 & 2X & -X & 0 & 0 & 2 & -1 & 0 & 0 \\
0 & 0 & -1 & 2 & 0 & 0 & -X & 2X & 0 & 0 & -1 & 2 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 2 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2X & -X & 0 & 0 & 2 & -1 \\
0 & 0 & -1 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & -X & 2X & 0 & 0 & -1 & 2 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 2 & -1 & 2 & -1 & 0 & 0 & 2X & -X & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 2 & -1 & 2 & 0 & 0 & -X & 2X & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 2 & -1 & 0 & 0 & 2 & -1 & 0 & 0 & 2X & -X \\
0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 2 & 0 & 0 & -1 & 2 & 0 & 0 & -X & 2X
\end{vmatrix} = 0,$$

орое представляется в виде

$$(X^2 - 1)^2 (X^5 - X^4 - 6X^3 + 5X^2 + 7X - 4)^2 = 0.$$

* E — значение энергии молекулярной орбиты, β — резонансный интеграл.

Его корни, записанные в порядке возрастания: —2,06; —1,15; —0,51; 1; 1,5; 2,21 (все дважды вырождены).

Результаты вычислений приведены в таблице, из которой видно, что

1. Число уровней энергии молекулярных орбит *s*-трифенилциклопропенил-катиона, лежащих ниже α, равно 10. Такой катион имеет замкнутую в смысле Гюккеля электронную оболочку. Для рассматриваемого соединения энергия сопряжения по сравнению с системой с изолированными двойными связями равна 9,16 β (β — резонансный интеграл) и превышает сумму энергий сопряжения в фенильных кольцах и циклопропенил-катионе на 1,16 β.

2. Двухзарядный анион $C_3(C_5H_4)_3^{2-}$ будет обладать замкнутой в смысле Гюккеля электронной оболочкой. Энергия сопряжения по сравнению с системой с изолированными двойными связями равна 4,8 β.

3. Молекула $C_3(C_4H_3)_3$ не имеет замкнутой электронной оболочки в смысле Гюккеля. Энергия сопряжения по сравнению с системой с изолированными двойными связями равна 4,4 β.

4. Молекула $C_3(C_3H_2)_3$ не имеет замкнутой электронной оболочки в смысле Гюккеля. Энергия сопряжения по сравнению с системой с изолированными двойными связями равна 3,9 β.

Уровни энергий $E = \alpha - X\beta$ соединений типа C_3R_3

$C_3(C_6H_5)_3$		$C_3(C_5H_4)_3$		$C_3(C_4H_3)_3$		$C_3(C_3H_2)_3$	
X	Кратн.	*X*	Кратн.	*X*	Кратн.	*X*	Кратн.
—2,61	1	—2,62	1	—2,64	1	—2,67	1
—2,06	2	—2,074	2	—2,09	2	—2,115	2
—1,79	1	—1,73	1	—1,65	1	—1,54	1
—1,15	2	—0,83	2	—0,36	2	0,25	2
—1,00	3	—0,62	3	0,00	3	1,00	3
—0,76	1	—0,38	1	0,22	1	1,21	1
0,51	2	0,84	2	1,19	2	1,86	2
1,00	3	1,62	3	2,07	1		
1,11	1	1,73	1	2,26	2		
1,50	2	2,074	2				
2,05	1						
2,21	2						

Выводы

В рамках метода молекулярных орбит в простейшей форме ЛКАО (линейных комбинаций атомных орбит) в π-электронном приближении показано наличие замкнутых электронных оболочек в смысле Гюккеля у ионов $C_3(C_6H_5)_3^+$ и $C_3(C_5H_4)_3^{2-}$. Молекулы $C_3(C_6H_5)_3$, $C_3(C_5H_4)_3$, $C_3(C_4H_3)_3$ и $C_3(C_3H_2)_3$ не имеют замкнутых электронных оболочек и поэтому неустойчивы в смысле Гюккеля.

Институт элементоорганических соединений
Поступила 14.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Breslow, J. Amer. Chem. Soc., 79, 5318, 1957.
2. E. Hückel, Z. Phys., 70, 204, 1931.
3. B. Pullman et A. Pullman, Les théories électroniques de la chimie organique, Paris, 1952.
4. Г. Эйринг, Дж. Уолтер, Дж. Кимбал, Квантовая химия, 1948.

CALCULATION OF SOME CYCLOPROPENYL-CATION DERIVATIVES BY THE MO METHOD

D. A. Bochvar, I. V. Stankevich and *A. L. Chistyakov (Moscow)*

Summary

The presence of closed electron shells in the Hückel sense has been shown for the ions $C_3(C_6H_5)_3^+$ and $C_3(C_5H_4)_3^{2-}$ with the aid of the MO method with electron approximation. The molecules $C_3(C_6H_5)_3$, $C_3(C_5H_4)_3$, $C_3(C_4H_3)_3$ and $C_3(C_3H_2)_3$ do not possess closed electron shells and are therefore unstable in the Hückel sense.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIII 1959 № 12

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕДНО-КАДМИЕВЫХ АМАЛЬГАМ

Л. И. Зебрева, Е. Ф. Сперанская и М. Т. Козловский

Изучение природы сложных амальгам представляет большой интерес связи с разработкой методов количественного разделения металлов, ованных на анодном окислении амальгам, а также методов количе- енного определения металлов с использованием амальгамной поляро- фии. В частности, очень важным является выяснение влияния обра- ания интерметаллических соединений на электрохимические свойства аллов в сложных амальгамах.

Исходя из свойств медно-цинковых амальгам [1, 2] и аналогии между лическими свойствами цинка и кадмия, можно было предполагать, что дмий, так же как и цинк, будет взаимодействовать с медью в амальгаме образованием соединений. Предположение о возможном образовании ино-кадмиевых соединений в амальгаме возникало также из рассмо- ния свойств сплавов меди и кадмия, диаграммы состояния которых азывают на наличие интерметаллических соединений.

Для изучения медно-кадмиевых амальгам нами были использованы дующие методы: анодного окисления медно-кадмиевых амальгам естного количественного состава, амальгамной полярографии и, на- ец, цементации меди амальгамой кадмия. Комбинируя эти методы, имели возможность расширить поддающийся изучению диапазон центраций меди и кадмия в амальгаме и различными путями подойти ешению вопроса о природе медно-кадмиевых амальгам.

Экспериментальная часть

Опыты по электролизу проводили в электролизере с разделенными анодным и катод- пространствами при постоянном контроле потенциала ртутного или амальгамного трода. Методика работы описана нами ранее [2]. Первоначально были проведены ты по электролизу солей меди и кадмия в отдельности. Электролиз проводили до

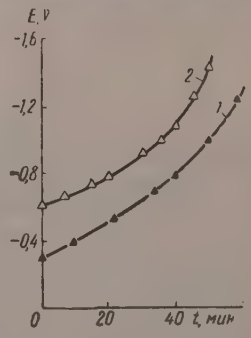


Рис. 1. Изменение потенциала катода при электролизе солей меди и кадмия при 20°: *1* — для меди; *2* — для кадмия. Плотность тока $5 \cdot 40^{-3}$ А/*см*². Начальная концентрация меди и кадмия в растворе 0,01 *М*

ного выделения металлов из раствора, что контролировалось соответствующей ка- венной реакцией. Выход по току определяли при помощи газового кулонометра. роцессе электролиза хлоридных растворов (0,1 *N* NaCl + 0,001 *N* HCl) кадмия же как и в случае электролиза меди [2], при плотностях тока выше 10^{-3} А/*см*² на- дается постепенный сильный сдвиг потенциала в сторону отрицательных значе- , так что последние порции кадмия выделяются одновременно с водородом, и вы- кадмия по току не превышает 75—80%.

Опыты по электролизу хлоридных растворов, содержащих одновр менно медь и кадмий, показали (как этого и следовало ожидать из хо кривых изменения потенциалов меди и кадмия в процессе электролиз рис. 1), что разделение меди и кадмия при катодном процессе не удает при плотностях тока выше 10^{-3} А/см². Не удается разделить медь и ка мий путем электролиза с ртутным катодом также и из хлоридно-аммиа ных растворов, несмотря на то, что в аммиачных растворах явление сдви

Таблица 1

Результаты анодного разложения кадмиевых амальгам

Электролит	Плотность тока, А/см²·10⁻³	Кадмий в амальгаме, мг	Кадмий, выделившийся из амальгамы		Потенциал амальгамы mV (по к. э
			по полярографическ. данным, мг	по кулонометрическ. данным, мг	
0,1 *N* NaCl	1,6	103,0	102	102	—0,63
+ 0,001 *N* HCl	4,0	103,0	102	104	—0,60
То же	6,0	103,0	101	103	—0,58
» »	8,0	103,1	101	102	—0,54
1 *N* NH_4Cl +	1,4	100,4	98,9	100	—0,84
1 *N* NH_4OH	5,0	100,4	98,5	101	—0,80
То же	8,0	100,4	97,6	100	—0,76

потенциала в процессе электролиза выражено в меньшей степени, нежел в хлоридных.

Анодное разложение амальгам проводили до значений потенциал характеризующих начало окисления ртути. В момент скачка потенциа электролиз прекращали, раствор отделяли от амальгамы и подверга полярографическому анализу. Пр анодном разложении кадмиевы амальгам (табл. 1) кадмий поч полностью выделяется из амальг мы как в хлоридный, так и в хл ридно-аммиачный растворы практ чески со 100%-ным выходом по т ку (электролиз проводился в атм сфере водорода).

Таблица 2

Результаты анодного разложения медных амальгам.
Электролит: 1*N* NH_4Cl+1*N* NH_4OH, меди в амальгаме 63,8 мг

Плотность тока, А/см²·10⁻³	Медь, оставшаяся в амальгаме после электролиза, мг	Потенциал окисления меди, V (по н. к. э.)
0,63	11,5	—0,19
1,26	27,5	—0,14
2,52	41,0	—0,11
5,04	47,9	—0,05

При анодном разложении медны амальгам в хлоридном растворе, пределах применявшихся нами пло ностей тока, наблюдается одновр менное окисление ртути. В амм ачно-хлоридных растворах окислен меди проходит почти со 100%-ным выходом по току, однако к момент начала окисления ртути часть меди остается в амальгаме. Количеств остающейся в амальгаме меди возрастает с увеличением плотности то (табл. 2).

При анодном разложении медно-кадмиевых амальгам электролиз пр водился до значений потенциала, характеризующих начало окислен меди. Затем раствор отделяли от амальгамы и содержание кадмия в не определяли полярографически. Результаты анодного разложения медн кадмиевых амальгам приведены в табл. 3.

Как видно из таблицы, наличие меди в амальгаме практически не ск зывается на поведении кадмия в процессе анодного окисления амальгам

Отсутствие влияния меди на поведение кадмия при анодном окислени разбавленных амальгам подтверждается также и полярографическим исследованиями медно-кадмиевых амальгам. Амальгамы для полярогра

Таблица 3

Результаты анодного разложения медно-кадмиевых амальгам. Электролит: 1 N NH_4Cl + 1 N NH_4OH

Плотность тока, А/см²·10⁻³	Медь в амальгаме, мг	Кадмий в амальгаме, мг	Кадмий в растворе после анодного разложения амальгамы, мг
1,26	31,9	85,6	84,6
1,26	44,7	22,6	22,0
2,52	31,9	85,6	84,4
2,52	44,7	22,6	21,4
5,04	31,9	85,6	84,2
5,04	44,7	22,6	21,1

ческих измерений готовили путем электролиза хлоридных (1 N NaCl + 0,001 N HCl) растворов солей меди и кадмия с ртутным катодом. Полученные амальгамы переносили в грушу капельного электрода. Вся работа с амальгамами проводилась в токе водорода *.

Результаты полярографических исследований медно-кадмиевых амальгам приведены в табл. 4.

Опыты по цементации меди амальгамой кадмия были проведены в сосуде, описание которого дано в ранее опубликованной работе [4]. Потенциал амальгамы в процессе цементации измерялся при помощи потенциометра ППТВ-1. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный полуэлемент. Цементацию проводили до наступления скачка потенциала от значений, характеризующих процесс анодного окисления кадмия, до значений потенциала амальгамы меди. При работе с концентрированными амальгамами цементацию проводили с постоянным количеством меди в растворе и с переменным количеством кадмия в амальгаме. При этом почти во всех опытах количество меди в растворе превышало количество, эквивалентное содержанию кадмия в амальгаме.

Таблица 4

Результаты исследования медно-кадмиевых амальгам методом амальгамной полярографии при 20°.

Фон 1,0 N Na_2SO_4 + 0,01% желатина + + Na_2SO_3

Меди в амальгаме, ммоль/лHg	Кадмия в амальгаме, ммоль/лHg	$\frac{I_d}{m^{2/3}t^{1/6}}$, μA	K_D
—	0,45	2,26	5,1
—	0,89	4,55	5,2
—	2,40	13,6	5,5
—	4,45	24,5	5,5
—	7,00	38,8	5,5
6,3	0,45	2,30	5,2
6,3	0,89	4,55	5,1
5,9	2,70	15,0	5,6
5,9	6,80	37,0	5,4
6,3	8,90	48,5	5,4

После наступления скачка потенциала раствор отделяли от амальгамы и анализировали на содержание меди йодометрическим методом и кадмия — полярографическим. На основании результатов анализа проводились расчеты количества меди, перешедшей в амальгаму (табл. 5).

Результаты опытов показали, что кадмий не полностью выделяется из амальгамы до наступления скачка потенциала, независимо от природы и концентрации электролита. Однако атомарное соотношение меди и кадмия, оставшегося в амальгаме, непостоянно: чем больше меди вошло в амальгаму, тем меньше становится отношение меди к кадмию (табл. 5).

В другой серии опытов цементация осуществлялась при медленном перемешивании разбавленных амальгам кадмия раствором соли меди.

* Снятие полярограмм проводилось на полярографе И. Г. Гринмана, изготовленном мастерскими Института энергетики АН КазССР, с зеркальным гальванометром типа М-21, чувствительность которого равна $1{,}7 \cdot 10^{-9}$ А/*мм*.

Таблица

Результаты опытов по цементации меди амальгамой кадмия.
Объем раствора 50 *мл*, меди в растворе 1,4000 *г*, количество амальгамы 100 *г*

Электролит		Продолжительность цементации, мин.	Взято Cd в амальгаме, *г*	Перешло Cu в амальгаму, *г*	Найдено Cd в растворе, *г*	Количество Cd, потребное на восстановление Cu, *г*	Атомарное отношение Cu : Cd в амальгаме
H_2SO_4	0,1*N*	40—50	1,0000	0,4878	0,870	0,8590	7 : 1
	1*N*	70	1,0000	0,4889	0,870	0,8597	7 : 1
	2*N*	36	1,0000	0,4889	0,889	0,8597	6,6 : 1
	1*N*	30	1,0000	0,4878	0,880	0,8590	9,7 : 1
	1*N*	20	1,0000	0,4979	0,899	0,8768	9,6 : 1
	1*N*	45	2,0000	0,9305	1,630	1,6366	4,3 : 1
	2*N*	47	3,0000	1,2910	2,259	2,2734	3 : 1
HCl	0,1*N*	22	1,0000	0,4889	0,910	0,8597	9,6 : 1
	0,1*N*	23	1,0000	0,4979	0,910	0,8768	9,8 : 1
	1*N*	15	1,0000	0,4802	0,910	0,8456	9,5 : 1
	1*N*	15	1,0000	0,4701	0,869	0,8278	6,2 : 1
	2*N*	9	1,0000	0,4672	0,910	0,8224	9,2 : 1
	1*N*	17	2,0000	0,9150	1,601	1,6111	4 : 1
	1*N*	20	3,0000	1,2902	2,258	2,2720	3 : 1
HNO_3	0,1*N*	13	1,0000	0,4672	0,828	0,8228	4,8 : 1
	1*N*	24	1,0000	0,4878	0,870	0,8590	7 : 1
	2*N*	18	1,0000	0,4708	0,840	0,8280	5,3 : 1
	2*N*	17	1,0000	0,4701	0,826	0,8278	4,6 : 1

Таблица

Результаты титрования амальгамы кадмия раствором соли меди.
Объем амальгамы — 10 *мл*; скорость перемешивания 486 об/мин.

Электролит	Кадмия в амальгаме, *мг*	Медь, ушедшая на титрование, *мг*	Кадмий, перешедший в раствор: вычисленный по результатам титрования, *мг*	Кадмий, перешедший в раствор: по данным полярографического анализа раствора, *мг*
1*N* NH_4OH + 1*N* NH_4Cl	8,3	4,8	8,4	8,4
1*N* NH_4OH + 1*N* NH_4Cl	11,0	5,8	11,2	11,1
1*N* Na_2SO_4	11,0	5,9	11,4	11,1
1*N* Na_2SO_4	16,6	9,5	16,8	16,7
1*N* NaCl	16,6	9,4	16,7	16,6
1*N* NaCl	22,1	12,4	22,0	22,2
1*N* NaCl	27,6	16,0	28,2	27,0
1*N* NH_4OH + 1*N* NH_4OH	63,0	34,6	61,5	61,1
1*N* NaCl	63,0	32,8	58,0	57,6
1*N* Na_2SO_4	108	55,0	97,5	98,2
1*N* NaCl	110	55,8	99,0	99,8

В данном случае, как видно из табл. 6, при титровании очень разба
ленных кадмиевых амальгам (8—30 *мг* Cd в 10 *мл* амальгамы) кадмий к
личественно выделяется из амальгамы. При содержании же кадмия п
рядка 100 *мг* на 10 *мл* амальгамы часть кадмия не взаимодействует с ра
твором соли меди, так же как и в описанных выше опытах по цементаци

Таким образом при взаимодействии амальгамы кадмия с растворам
солей меди в определенных случаях не весь кадмий к моменту скач
потенциала вытесняется медью из амальгамы. Однако атомарное соотн
шение между медью и кадмием меняется с изменением условий опыт
Этот факт указывает на отсутствие в амальгаме соединения определенно
состава между медью и кадмием. Неполнота выделения кадмия из амал

ы отчасти может быть связана с увеличением вязкости амальгамы, вязи с чем поверхностный слой амальгамы более легко обедняется кад-м. Обеднение поверхностного слоя амальгамы кадмием вызывает явле-предельного тока. Как известно [3, 4], скорость процесса цементации еличина потенциала амальгамы при этом процессе определяются соот-ственно ординатой и абсциссой точки пересечения поляризационных вых катодного процесса восстановления металла и процесса анодного творения амальгамы (точка *a* на рис. 2).

В процессе цементации благодаря изменению концентрации металлов астворе и в амальгаме ход поляризационных кривых постепенно ме-ется, причем все сильнее начинает прояв-ься явление предельного тока (см. пунктир-е линии на рис. 2).

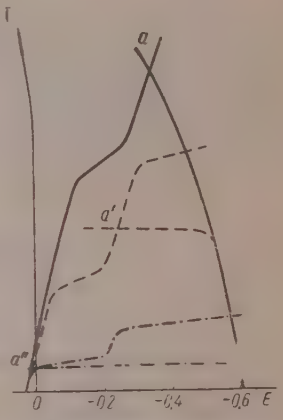


Рис. 2. Изменение хода поляризационных кривых в процессе цементации

Как видно из рис. 2, скачок потенциала в цессе цементации связан именно с явлени-предельного тока окисления металла льгамы, причем сам по себе скачок еще не ачает, что процесс цементации уже полно-ю закончен: он лишь указывает, что ста-й, лимитирующей скорость процесса, яв-ется окисление металла амальгамы. Если становление цементируемого металла про-ит в две стадии: как, например, в случае ди — до одновалентной и до металлической, на кривой катодного выделения металла мо-т появиться промежуточная ступень, отве-щая восстановлению металла до одноза-тного состояния.

В свете всего вышеизложенного делается по-ной, с одной стороны, неполнота выделе-кадмия из амальгамы к моменту скачка по-циала, с другой стороны, — различие в поведении кадмия при цемен-ии меди из раствора, содержащего большой избыток ионов меди, и растворов, содержащих малые ее количества, что имеет место при ровании амальгамы солями меди.

Выделение кадмия из амальгамы в момент скачка потенциала на са-деле не прекращается, а лишь замедляется. Это было подтверждено периментально: при продолжении цементации меди после скачка по-циала кадмий через некоторое время полностью выделялся из амаль-ы. В тех случаях, когда цементацию проводили в растворе, содержа-ионы хлора, после скачка потенциала наблюдалось образование осад-однохлористой меди. Это легко объясняется тем, что поляризационная вая окисления кадмия пересекает кривую восстановления меди на стке, отвечающем образованию одновалентной, а не металлической ди. При титровании же амальгамы кадмия солями меди скорость про-са лимитируется предельным током восстановления меди, поскольку центрация последней в растворе в этом случае весьма невелика; в соот-ствии с этим потенциал амальгамы будет близок к потенциалу амаль-ы кадмия, так как поляризационная кривая меди пересечет поляри-ионную кривую кадмия до перехода ее в горизонтальный участок.

Выводы

1. При электролитическом окислении медно-кадмиевых амальгам, акже при использовании их в качестве капельного амальгамного элек-да (анода) не наблюдается каких-либо явлений, указывающих на взаимо-ствие между кадмием и медью, в противоположность ранее описанно-нами поведению медно-цинковых амальгам.

2. При цементации меди амальгамой кадмия к моменту скачка пот циала не весь кадмий удаляется из амальгамы, несмотря на избыток со меди в растворе, но соотношение между медью и кадмием в амальг не остается постоянным. При титровании амальгамы кадмия солями м это явление наблюдается в значительно меньшей степени.

3. Исходя из теории цементации, основанной на применении поля зационных кривых, дано объяснение явлениям, описанным в п. 2.

Казахский государственный университет
Алма-Ата

Поступила
14.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Зебрева и М. Т. Козловский, Ж. физ. химии, 30, 1553, 1
2. Е. Ф. Сперанская, Ж. аналит. химии, 11, 323, 1956.
3. М. Т. Козловский, Вестн. АН КазССР, № 4, 103, 1954.
4. М. Т. Козловский, Ртуть и амальгамы в электрохимических методах а лиза. Изд-во АН КазССР, Алма-Ата, 1956, стр. 88, и след.

ELECTROCHEMICAL STUDY OF COPPER-CADMIUM AMALGAMS

A. I. Zebreva, E. E. Speranskaya and *M. T. Kozlovskiĭ (Alma-Ata)*

Summary

No effects indicating interaction between cadmium and copper are observed in electrolytic oxidation of copper - cadmium amalgams or on employing the latte a dropping amalgam electrode (anode), in contrast to the earlier described behavio copper-zinc amalgams. Despite the excess of copper salt in the solution not all the mium is removed from the amalgam at the moment of potential jump on cementatio copper by cadmium amalgam; however, the ratio between copper and cadmium in amalgam does not remain constant. This effect is observed to a much less degree titrating cadmium amalgam by copper salts.

The above phenomena are explained from the standpoint of the cementation the derived from the polarization curves.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIII 1959 № 12

ЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КАТАЛИЗА H_2O_2 В ПРИСУТСТВИИ $Na_2WO_4+SrCl_2$. I

И. К. Прохорова и Г. А. Богданов

В данной работе проведено исследование кинетики катализа H_2O_2 ектропроводности реакционных смесей с целью выявления механизма естного действия катализаторов в гомогенной среде, роли раствори-, ионов H^+ и OH^- в процессе катализа, числа и свойств возникаю- промежуточных продуктов. Применяемый метод изучения и лите- ура вопроса даны в статьях [1, 2].

Экспериментальная часть

Предварительные опыты дали следующую качественную картину модействия перекиси водорода с катализаторами. Хлорид стронция льно не катализирует процесса распада H_2O_2 в кислой г нейтральной ах, — реакционная смесь бесцветна и гомогенна. Один вольфрамат ия вызывает гомогенное разложение H_2O_2. Реакционная смесь, со- кащая оба катализатора и субстрат, гомогенна, и лишь в конце реак- выпадает осадок белого цвета, количество которого увеличивается нагревании.

Проведенные количественные опыты с различными начальными кон- трациями H_2O_2 показали, что скорость реакции не зависит от исходной центрации субстрата и полученные кинетические кривые с разными альными концентрациями H_2O_2 практически накладываются друг на га. В соответствии с этим находятся опыты с повторным внесением трата в реакционную смесь.

Если во время катализа внести новую порцию концентрированной киси водорода до выпадения осадка в первичном опыте, то весь кине- ский ход остается прежним. Следовательно, изучаемый процесс являет- настоящим обратимым катализом, при котором промежуточные продук- образуются относительно быстро и обратимо.

На рис. 1 изображены кинетические кривые, отражающие влияние центрации ионов Sr^{2+} на каталитический процесс разложения H_2O_2 льфраматом натрия. Опыты были проведены в условно нейтральной е при 25°, $c_{Na_2WO_4}=0{,}0167$ *M* и начальной $c_{H_2O_2}=0{,}15$ *M*. Концентра- хлорида стронция изменялась в пределах от 0,0040 до 0,0334 *M*. Кривая *1* характеризует действие одного вольфрамата натрия; кривые *4*, *5* отвечают совместному влиянию вольфрамата натрия и хлорида ция при концентрациях последнего, соответственно равных $40\cdot10^{-4}$, 10^{-4}, $167\cdot10^{-4}$ и $334\cdot10^{-4}$ *M*.

Рассмотрение рис. 1 показывает, что прибавление хлорида стронция льфрамату натрия резко уменьшает скорость реакции и тем сильнее, выше концентрация ионов Sr^{2+}. Что касается количественного влияния центрации $SrCl_2$, то в первом приближении можно считать скорость лиза изменяющейся обратно пропорционально концентрации хлорида ция.

Кинетические кривые в начале реакции взаимодействия катализато- с субстратом идут приблизительно параллельно оси абсцисс, затем

они возрастают, достигая максимума, после которого скорость процес падает приблизительно по уравнению первого порядка.

Увеличение концентрации $SrCl_2$ вызывает уменьшение максиму кинетических кривых; при $c_{SrCl_2} > c_{Na_2WO_4}$ имеет место весьма незначте ный максимум, и реакция на большом протяжении идет с постоян скоростью.

Результаты опытов дают основание рассматривать исследуемый пр цесс как истинный катализ и изучать его с точки зрения возникновен промежуточных соединений.

Характер кинетических кривых с максимумом при независимос скорости процесса от начальной концентрации субстрата и от повторно

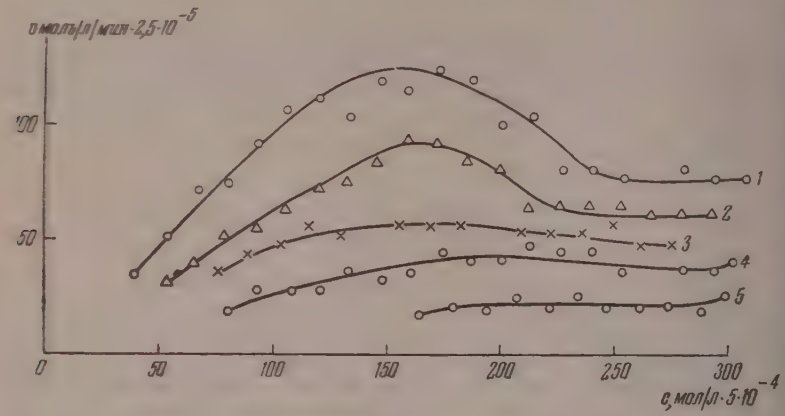


Рис. 1

действия его заставляют признать, что в ходе катализа последовате возникает не менее двух промежуточных продуктов различного соста Изменение хода кривых по мере изменения концентрации H_2O_2 вследст ее разложения указывает на различное содержание перекисного кисло да в составе промежуточных перекисных соединений. Таким образом личие максимума кривых и наблюдаемое сложное течение катализа яв ются логическим следствием различных свойств промежуточных проду тов и прежде всего различных констант их распада и равновесия.

Причина отрицательного влияния ионов стронция определяется св ствами возникающих промежуточных образований. Катионы строн и анионы вольфрама вступают во взаимодействие с перекисью водоро образуя общие «комплексные» промежуточные соединения — перво фраматы стронция, которые являются связующим звеном сопряженн действия катализаторов.

Первольфраматы стронция в растворе более устойчивы, т. е. име более низкие значения констант распада, чем первольфраматы натр образующиеся в присутствии одного Na_2WO_4 с перекисью водорода.

Кинетические кривые, представленные на рис. 2, иллюстриру влияние pH на скорость и характер данного каталитического процес Условия проведения опытов даны в табл. 1 (стр. 2723).

Из рассмотрения результатов опытов (рис. 2) видно, что скоро катализа в кислой среде меньше, чем в щелочной. Скорость реакции пря пропорциональна концентрации ионов гидроксила. В кислой обла скорость катализа изменяется значительно меньше, чем требует обра пропорциональная зависимость между v и c_{H^+}.

При изменении pH среды порядок реакции постепенно и вполне кономерно изменяется — при увеличении концентрации ионов H^+ чение реакции постепенно приближается к нулевому порядку, но п

ичении концентрации ионов OH^- порядок реакции растет и стремится рвому. Между этими предельными случаями — нулевым и первым — тические кривые сохраняют максимум.

Для кинетических кривых *2*, *3*, полученных при pH<7, характерным ется постоянное отношение величин ординат скоростей, независимо наличной концентрации H_2O_2. факты прежде всего являются им доводом в пользу возникнове- нескольких промежуточных ком- сов.

Таблица 1

№ кривой	$c_{SrCl_2} = c_{Na_2WO_4} = 0{,}0167\ M$; $t° = 35°$ C: $c_{H_2O_2} = 0{,}15\ M$	
	c_{HCl}, M	c_{NaOH}, M
1	—	—
2	0,002	—
3	0,004	—
4	—	0,002
5	—	0,004
6	—	0,008

оны H^+, соответственно OH^-, деляют структуру, концентра- процесс формирования комплек- и их последующие превращения; входят в состав промежуточных уктов.

изуально-колориметрические на- ения реакционных смесей при ичных значениях pH заставляют положить, что ионы H^+ задер- ют процесс образования активного промежуточного продукта жел- цвета, очевидно, более богатого перекисным кислородом. По мере ичения концентрации кислоты интенсивность желтого окрашивания бевает, а окраска сохраняется непродолжительное время; напротив,

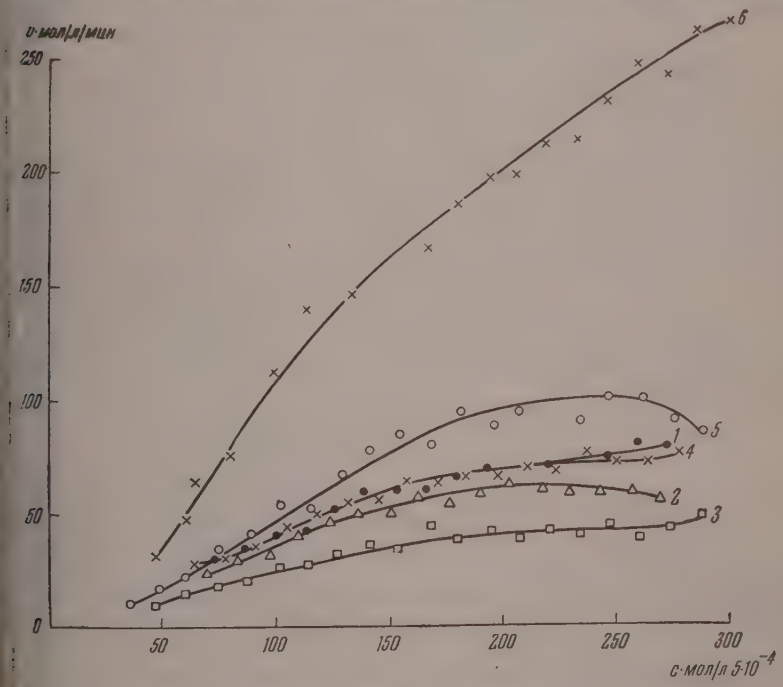


Рис. 2

OH^- способствуют образованию желтого первольфрамата стронция идают ему высокую каталитическую активность. Не только данные тики, но и результаты непосредственного определения pH среды после чания процесса катализа с большой степенью вероятности позволяют

считать, что ионы H^+, по крайней мере при pH<7, входят в состав в никающих в их присутствии промежуточных комплексов.

Постоянное отношение величин ординат скоростей при pH<7 ука вает на то, что уменьшение скорости катализа с увеличением концент ции ионов H^+ связано с постепенным превращением катализатора f в влиянием H^+ в каталитически неактивное состояние f_1 по мере увелич коннцентрации кислоты.

Воспользовавшись уравнением $v/v_1 = f/(f - f_1)$, выведенным н ранее, вычислим концентрацию неактивного f_1 и оставшегося в актив $f - f_1$ форме катализаторов при $c_{H^+} = 0,004\ M$ и $f = 0,0167\ M$[3]. В у нены v — скорость катализа в нейтральной среде или при относител меньшей концентрации кислоты; v_1 — скорость в присутствии кислоты при относительно большей ее концентрации.

Полученное из опытных данных отношение $v/v_1 = 1,8$; тогда конц трация неактивной формы катализатора, вычисленная из уравнен равна $f_1 = 0,00742\ M$, а концентрация его, оставшегося в активной ф ме, равна $f - f_1 = 0,00928\ M$. Следовательно, отношение начальн концентрации катализатора к оставшейся в активной форме при c_{H^+} $= 0,004\ M$ равно 1,8, т. е. оно количественно совпадает с уменьшен скорости катализа.

Таким образом количественная сторона явления находится в соотв ствии с высказанным предположением о роли ионов H^+ в катализе.

Неактивной в каталитическом отношении формой в данном слу являются кислые вольфраматы и сама вольфрамовая кислота. Правил ность этого вывода нами доказана прямыми опытами: приготовлен кислые вольфраматы очень мало деятельны в каталитическом отношен а вольфрамовая кислота каталитически совсем недеятельна.

Для выяснения температурной зависимости была проведена се опытов при разных температурах при pH⩽7 и pH>7. Все опыты вып нены при $c_{SrCl_2} = c_{Na_2WO_4} = 0,0167\ M$ и $c_{H_2O_2} = 0,15\ M$.

Оказалось, что при любых значениях pH с понижением температу порядок реакции уменьшается и приближается к нулевому. В проти положность этому с ростом температуры порядок реакции увеличивае и уже при 45° С приближается к первому.

Существенным является тот факт, что в узком интервале темпера 25—45° С изменение порядка реакции становится заметным.

Таким образом наблюдаемое течение реакции находится в согла с кинетико-термодинамическим уравнением [4], в основе которого ле предположение об экзотермическом образовании в системе промежут ных соединений

$$v = fk_0e^{-E/RT}\left[\frac{c^n\, e^{\Delta S/T}e^{-\Delta H/RT}}{1 + e^{\Delta S/R}e^{-\Delta H/RT}c^n}\right].$$

В самом деле при $Q>0$ и $\Delta H<0$ с ростом температуры в пределе м можно $[e^{\Delta S/R}e^{-\Delta H/RT}]\leqslant 1$, но при понижении температуры это соотноше становится обратным $e^{\Delta S/R}e^{-\Delta H/RT}\geqslant 1$, а поэтому $\partial n/\partial T>0$, где n — рядок реакции.

Полученные данные, касающиеся влияния температуры на скоро и порядок реакции, позволяют сформулировать три следствия доступн экспериментальной проверке:

а) В изучаемой системе возникает несколько промежуточных сое нений.

б) Тепловые эффекты образования промежуточных продуктов не оч малы [5].

в) Изменение температуры изменяет соотношение концентраций п межуточных веществ в растворе.

Эти положения находятся в соответствии с изменениями энергии ак вации E и температурного коэффициента j.

В табл. 2 сведены данные E и j в различных условиях.

Таблица 2

$c_{H_2O_2}$, M	Среда	j		E	
		25—35° С	35—45° С	25—35° С	35—45° С
0,125	Нейтральная	3,22	2,38	21,36	17
0,09		3,30	2,32	21,80	16,3
0,05		2,66	2,25	18,25	15,75
0,045		2,60	2,28	17,40	16,00
0,125	$c_{OH^-} = 0{,}002\ M$	2,90	3,21	19,4	22,6
0,09		2,82	2,88	18,9	20,6
0,05		2,73	2,74	18,3	19,6
0,125	$c_{H^+} = 0{,}002\ M$	3,00	3,00	20,0	21,3
0,09		2,90	2,88	19,4	20,6
0,05		2,83	2,80	19,0	20,0
0,125	$c_{H^+} = 0{,}004\ M$	3,07	3,14	20,4	22,2
0,09		3,00	3,00	20,0	21,3
0,05		—	2,83	—	20,2

Как показывают данные табл. 2, в нейтральной среде температурный коэффициент и энергия активации изменяются как по мере падения начальной концентрации субстрата, так и при изменении температуры. Уменьшение наличной концентрации H_2O_2, вследствие ее разложения, повышение температуры вызывают уменьшение абсолютных значений E, т. е. $\partial E/\partial c = \partial j/\partial c > 0$ и $\partial E/\partial T = \partial j/\partial T < 0$.

Отсюда следует, что при различной концентрации H_2O_2 в системе образуется последовательно различное число промежуточных продуктов, содержащих в своем составе неодинаковое число перекисных групп, и в зависимости от концентрации H_2O_2 образуется не менее двух переходов, отличающихся прежде всего содержанием перекисного кислорода. Изменение значений j и E с температурой дает основание предполагать с некоторой осторожностью возможность образования третьего промежуточного перекисного соединения [1]. Относительная концентрация промежуточных перекисных продуктов является функцией концентрации субстрата и температуры.

В кислой среде значения j и E постоянны, независимо от концентрации субстрата и температуры, т. е. $\partial E/\partial c = \partial j/\partial c = \partial E/\partial T = \partial j/\partial T = 0$. Иначе говоря, при pH<7 определяющая (ведущая) роль принадлежит промежуточному комплексу одной и той же химической природы. Следовательно, высказанное предположение, что ионы H^+ задерживают образование одного из образующихся активных промежуточных продуктов, находит свое подтверждение.

Обратимся к рассмотрению результатов одновременного исследования электропроводности и кинетики [6].

Измерению электропроводности подвергались те же самые реакционные смеси, которые служили объектом для исследования кинетики катализа. С этой целью в реакционную колбу впаивались гладкие платиновые электроды, и электропроводность смесей измерялась на протяжении всего процесса катализа с применением электронного осциллографа марки ЭО-6М, обеспечивающего достаточную скорость и высокую точность измерений. Отсчеты времени и величина электропроводности фиксировались одновременно через каждые 2 *мл* выделившегося O_2. Поэтому опытные точки кривой скорости катализа и на кривой электропроводности соответствуют одним и тем же концентрациям H_2O_2 в реакционной смеси.

На рис. 3 приведены зависимости скорости катализа и значений электропроводности $\varkappa$. Условия проведения опытов указаны в табл. 3.

Таблица 3

Кривые	t, °C	$c_{SrCl_2} = c_{Na_2WO_4} = 0{,}0167\ M$	
		c_{HCl}, M	c_{NaOH}, M
1, *1'*	35	—	0,004
2, *2'*	35	0,004	—
3, *3'*	35	—	—
4, *4'*	45	—	—
5, *5'*	25	—	—

Кривые *1*, *2*, *3*, *4*, *5* характеризуют скорость катализа при различ значениях pH и температуры, а электропроводность растворов этой се опытов передана кривыми *1'*, *2'*, *3'*, *4'*, *5'*. Вначале приготовля

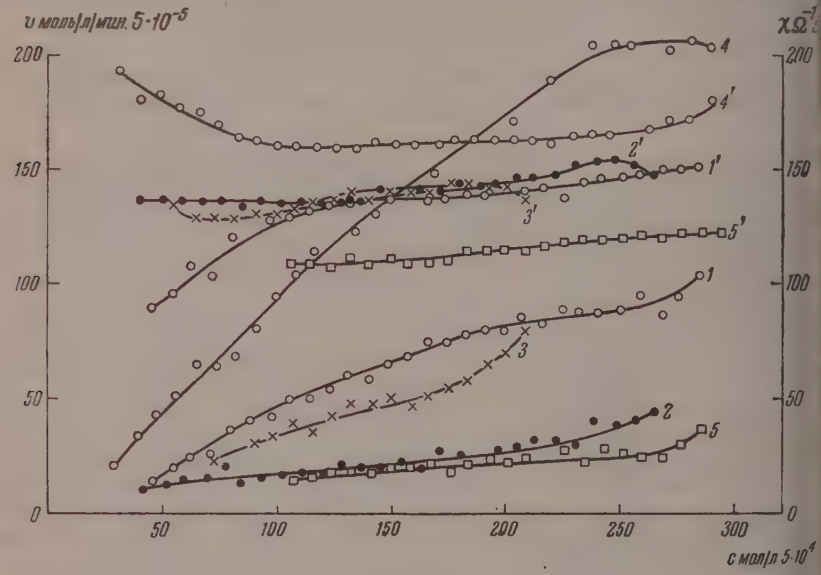


Рис. 3

смесь 22 *мл*, содержащая $H_2O_2 + SrCl_2$, которая помещалась в термос для установления температурного равновесия и измерялась ее элект проводность, затем прибавлялось к ней 2 *мл* Na_2WO_4.

Как следует из рис. 3 во всех случаях, кроме 45° C, кинетические к вые и кривые электропроводности расположены так, что отношение ϰ сохраняется постоянным, независимо от концентрации субстрата. Отс следует, что изменение электропроводности ϰ, подобно тому, как и из нение скорости катализа v в ходе процесса, определяется одной и той причиной — промежуточными комплексами.

Постепенное уменьшение величины ϰ в ходе катализа свидетельств о том, что промежуточные перекиси имеют высокую электропроводнос и чем больше их концентрация в растворе, тем выше электропроводнос концентрация образующихся промежуточных продуктов определяе наличной концентрацией субстрата.

Кривые электропроводности *1'*, *2'*, *3'*, полученные при различных накладываются друг на друга. Иначе говоря, наблюдается необыч факт; введение высокоподвижных ионов H^+ и OH^- совершенно не из няет электропроводности реакционных смесей. Следовательно, по

и OH^- поглощаются промежуточными комплексами и определяют их уктуру.

Постоянство отношения $v/\varkappa$ в ходе катализа и отсутствие возрастания ктропроводности к концу опыта свидетельствует о том, что ионы H^+ OH^- необратимо расходуются в процессе катализа и не регенерируются ле разложения перекисей. Надо заметить, что возникновение частиц коде процесса, обусловливающих высокую электропроводность, идет и более высоких температурах, о чем свидетельствует кривая изменения ктропроводности 4'.

Эти факты одновременно являются доказательством образования следующего превращения в растворе гидратов и пергидратов, играю- х в катализе важнейшую роль.

Таким образом при катализе происходит образование промежуточных дуктов между катализаторами и субстратом в обычном их понимании. приводит к стягиванию ионов и полярных молекул, находящихся растворе. В результате получаются химические или адсорбционные азования; далее возникают пергидратные и гидратные формы и про- одит перегруппировка структурных единиц в комплексе с регенера- й катализаторов.

Выводы

1. Исследованы кинетика катализа H_2O_2 в присутствии $Na_2WO_4 + SrCl_2$ при различных условиях и электропроводность реакционных есей.

Изученный катализ является обратимым и гомогенным. Кинетические ые проходят через максимум. Скорость реакции изменяется при- зительно обратно пропорционально концентрации ионов Sr^{2+} и прямо опорционально концентрации ионов OH^-. Порядок реакции зависит pH и температуры· при увеличении концентрации ионов OH^- или тем- ратуры порядок реакции приближается к первому, а при увелича- концентрации ионов H^+ или при понижении температуры порядок кции приближается к нулевому.

2. Энергия активации при pH = 7 является функцией наличной кон- трации субстрата и температуры $\partial E/\partial c < 0$ и $\partial E/\partial T < 0$. Однако при <7, $\partial E/\partial c = 0$ и $\partial E/\partial T = 0$.

3. Во всех случаях, кроме опыта при 45°, отношение изменения ско- ти катализа к изменению электропроводности в ходе катализа сохра- ется постоянным. При любых значениях pH $\partial\varkappa/\partial H^+ = \partial\varkappa/\partial OH^- = 0$.

4. На основании характера кинетических кривых, изменения электро- оводности и энергии активации сделано предположение об образовании менее трех промежуточных перекисных комплексов и предложена иболее вероятная схема катализа.

Поступила
15.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

Г. А. Богданов, Ж. физ. химии, **24**, 1450, 1950; **25**, 328, 1951.
А. Е. Арбузов, Избранные труды, Изд-во, стр. 129, 1952; Е. А. Шилов и Г. В. Купинская, Тр. Ивановск. хим.-технол. ин-та, **4**, 27, 1949.
Л. А. Николаев, Вестн. МГУ, № 2, 105, 1946; № 1, 71, 1947; № 7, 147, 1947; № 10, 169, 1948; Ж. физ. химии, **25**, 1427, 1437, 1951.
Г. А. Богданов, Ж. физ. химии, **26**, 766, 1952.
И. И. Кобозев и Э. Е. Гальбрайх, Ж. физ. химии, **14**, 1550, 1940.
Л. В. Писаржевский, Избранные труды, 1936; Перекиси и надкислоты, Изд-во, 1902.
Е. И. Шпитальский и Н. И. Кобозев, J. phys Chem., **127**, 129, 1927; Г. А. Богданов и Г. Л. Петрова, Ж. физ. химии, **29**, 84, 1955.

A KINETIC AND ELECTROCONDUCTIVITY STUDY OF THE H_2O_2 REACTION CATALYZED BY $Na_2WO_4 + SrCl_2$

I. K. Prokhorova and *G. A. Bogdanov* (*Moscow*)

Summary

The kinetics and electroconductivity in the catalysis of H_2O_2 by $Na_2WO_4 + Sr$ have been investigated under varying conditions of pH and temperature. The react is reversible and homogeneous. The kinetic curves possess a maximum. The rate of reaction is approximately inversely proportional to the concentration of Sr^{2+} and direc proportional to the concentration of OH^- ions. The reaction order depends upon pH and temperature, approaching first order with increasing OH^- concentration or te perature. With increase in H^+ ion concentration or fall in temperature the reaction te to zero order.

The activation energy at pH 7 is a function of the existing concentration of the strate and the temperature $\frac{\partial E}{\partial c} < 0$ and $\frac{\partial E}{\partial T} <$. However at pH < 7, $\frac{\partial E}{\partial c} = 0$ $\frac{\partial E}{\partial T} = 0$.

In all cases excepting t - 45° C the ratio of the change in rate of catalysis to the chan in electroconductivity is constant in the course of the reaction. For any values of $dx/dH^+ = dx/dOH^- =$

Based on the shape of the rate curves, the character of the changes in electrocond tivity and on the activation energy it has been suggested that no less than three int mediate peroxide complexes are formed and the most probable mechanism of the cataly reaction has been proposed.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIII 1959 № 12

АДСОРБЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ И КИНЕТИКА РИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АДСОРБИРОВАННЫХ НА МЕТАЛЛЕ АТОМОВ ЧЕРЕЗ ПОВЕРХНОСТНЫЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ГАЗ

Л. И. Кришталик

А. Х. Брегером и А. А. Жуховицким [1] было высказано предполо-ие о том, что взаимное влияние адсорбированных атомов осуществля-путем их взаимодействия через электронный газ адсорбента. Эта впервые позволила объяснить существование дальнодействующих отталкивания между адсорбированными атомами. Представление о модействии через электронный газ твердого тела развито в ряде ра-Ф. Ф. Волькенштейна [2] применительно к адсорбции на полупрово-ках. В случае адсорбции на металлах М. И. Темкин [3] рассматривает рбированный слой как своеобразный двухмерный металл. Он связы-изменение энергии адсорбции по мере заполнения поверхности с ышением кинетической энергии электронов этого металла («повер-стного электронного газа»). Отсюда вытекает следующее выражение зависимости энергии связи адсорбированного атома E от степени олнения поверхности θ:

$$E = E_0 - c\theta. \tag{1}$$

Модель Темкина носит характер первого приближения. Следует одна-отметить, что любая теория взаимного влияния адсорбированных на алле атомов должна, в качестве известного приближения, приводить равнению (1), поскольку оно довольно хорошо отражает эксперимен-ьные данные [4]. Поэтому нам представлялось целесообразным рас-треть равновесие и кинетику адсорбции в рамках данной модели, хотя этом и не следовало ожидать значительных отличий от результатов. ученных ранее М. И. Темкиным [5] для адсорбции на неоднородной ерхности и для адсорбции взаимодействующих атомов *.

Подставляя (1) в выражение для химического потенциала адсорби-анного недиссоциирующего вещества, получаем

$$RT \ln \frac{\theta}{1-\theta} + c\theta = RT \ln a_0 p. \tag{2}$$

Здесь $a_0 = \frac{F_a}{FkT} e^{E_0/RT}$, F и F_a — соответствующие функции распре-ния [6]. В уравнении (2) конфигурационная составляющая энтропии ята такой же, как и для однородной поверхности, так как в данной ли все адсорбированные атомы энергетически равноценны, независимо их взаимного расположения [7].

При малых заполнениях $\left(\theta \ll 1;\ c\theta \ll \left|RT \ln \frac{\theta}{1-\theta}\right|\right)$:

$$\theta = a_0 p, \tag{3}$$

совпадает, как и следовало ожидать, с изотермой в отсутствие взаи-ействия адсорбированных атомов [6]. Для средних заполнений

* В последнем случае силы взаимодействия принимались зависящими от рас-ния и рассматривались только малые заполнения.

[$\theta/(1-\theta)$ — порядка единицы] получаем логарифмическую изотерму м сорбции

$$\theta = \frac{1}{f} = \ln a_0 p, \quad (4)$$

где $f = c/RT$. При больших заполнениях [$\theta/(1-\theta) \gg 1$]

$$\frac{1}{1-\theta} = a_0 e^{-f} p. \quad (5)$$

Так как при высоком заполнении поверхности изменение давле газа практически не меняет ни θ, ни, следовательно, E (существе изменяется только $1-\theta$), то картина становится аналогичной про адсорбции с энергией связи $E - c$.

Для адсорбции смеси веществ, каждое из которых отдает в пове ностный электронный газ одинаковое число электронов, влияние [компонентов на энергию связи любого из них должно быть в пер приближении одинаковым

$$E_i = E_{i0} - c\theta_i - c\sum\theta_j;$$

$$RT \ln \frac{\theta_i}{1-\theta_i-\Sigma\theta_j} + c\theta_i = RT \ln a_{i0} p_i - c\Sigma\theta_j.$$

Влияние взаимодействия адсорбированных атомов на кинетику адсо ции определяется связью энергии адсорбции и энергии активации ζ

$$\zeta = \zeta_0 - \alpha\Delta E = \zeta_0 + \alpha c\theta.$$

Отсюда скорость адсорбции

$$v = k_0 p (1-\theta) e^{-\alpha f\theta}.$$

где k_0 — константа скорости в отсутствие взаимодействия, вычисляем по [6].

При малых заполнениях

$$v = k_0 p. \quad (6)$$

При средних заполнениях

$$v = k_0' p e^{-\alpha f\theta} \quad (7)$$

[$k_0' = k_0(1-\theta)$, т. е. пренебрегаем медленными изменениями $(1-\theta)$ сравнению с изменением экспоненциального члена].

При высоких заполнениях

$$v = k_0 e^{-\alpha f} p (1-\theta), \quad (8)$$

т. е. для кинетики адсорбции, как и для равновесия, картина аналогич простой адсорбции с энергией связи $E - c$.

Аналогично кинетика десорбции недиссоциированного вещества оп сывается следующим уравнением

$$w = l_0 \theta e^{+\beta f\theta}. \quad (9)$$

От уравнений для неоднородной поверхности [5] некоторые из пр веденных выше уравнений отличаются отсутствием коэффициентов порядка $1/f$.

Уравнения кинетики для неоднородных поверхностей и для убыва щих с расстоянием отталкивательных сил были получены в предполож нии беспорядочного расположения частиц на поверхности [5]. Для м дели поверхностного электронного газа снижение энергии связи обусл лено коллективизацией электронов адсорбированных атомов и не завис от межатомных расстояний (диполь-дипольные взаимодействия сра нительно малы и в первом приближении не учитываются [3]). Поэто приведенные выше уравнения справедливы независимо от скорости п верхностной миграции адсорбата. Разумеется, это замечание не относит к реакциям, в которых участвуют два и более адсорбированных атом

Например, в предположении беспорядочного расположения адсорбированных атомов водорода на поверхности металла кинетика его адсорб- и десорбции описывается следующими уравнениями

$$v = k_0 p_{H_2} (1 - \theta)^2, \tag{14}$$

$$w = l_0 \theta^2 e^{2f\theta}. \tag{15}$$

Здесь, в соответствии с экспериментальными данными [4], принято, для хорошо адсорбирующих водород металлов энергия активации орбции пренебрежимо мала, а энергия активации десорбции, следоельно, равна теплоте десорбции *.

Если же расположение атомов не беспорядочно и скорость реакции еделяется скоростью поверхностной миграции, что вероятно для аллов, плохо адсорбирующих водород, то

$$v = k_0 p_{H_2} (1 - \theta)^2 e^{-(2-\lambda)f\theta}; \tag{16}$$

$$w = l_0 \theta^2 e^{\lambda f\theta}. \tag{17}$$

Здесь энергия активации поверхностной миграции принята равной $_{M-H}$, где $\lambda \approx 1/4$.

Различные выражения для скорости десорбции водорода приводят разным значениям для тафелевской постоянной b в рекомбинационной рии перенапряжения водорода — из уравнения (15) вытекает $b = 0{,}03$ V, а из уравнения (17) $b = \frac{1}{\lambda} 0{,}03$ V, т. е. близкое к 0,12 V. Такая можность была ранее показана М. И. Темкиным [5].

Выводы

В рамках предложенной М. И. Темкиным [3] модели «поверхностного ктронного газа» получены уравнения для равновесия и кинетики сорбции на металле, близкие к уравнениям для неоднородной поверхти и для убывающих с расстоянием сил отталкивания [5]. Для данной дели скорость реакции с участием одного адсорбированного атома не зисит в первом приближении от скорости поверхностной миграции сорбата. Отмечено влияние поверхностной миграции на величину поянной b в рекомбинационной теории перенапряжения водорода.

Поступила
16.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

А. Х. Брегер, А. А. Жуховицкий, Ж. физ. химии, **21**, 423 1947.
Ф. Ф. Волькенштейн, Ж. физ. химии, **24**, 1068; 1950; **27**, 159, 167, 1953; **28**, 1219, 1682, 1954; Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 788, 972, 1953.
М. И. Темкин, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 484.
D. Beeck, Advances in Catalysis, **2**, 151, 1955; русский перевод: Катализ, Вопросы теории и методы исследования, М., 1955, стр. 198.
М. И. Темкин, Ж. физ. химии, **15**, 296, 1941.
М. И. Темкин, Ж. физ. химии, **11**, 169, 1938.
Н. В. Кулькова, М. И. Темкин, Ж. физ. химии, 31, 2017, 1957.

ADSORPTION EQUILIBRIUM AND KINETICS IN THE INTERACTION OF ADSORBED ATOMS THROUGH A SURFACE ELECTRON GAS

L. I. Krishtalik (Moscow)

Summary

Based on the Temkin «surface electron gas» model [3], equations have been obtained the equilibrium and kinetics of adsorption on metals, similar to equations for a heteroneous surface and for repulsive forces diminishing with the distance [5]. For this model e rate of reaction with the participation of a single adsorbed atom is independent to first approximation of the rate of surface migration of the adsorbate. The effect of surce migration on the value of the b constant in the recombination theory of hydrogen ervoltage has been noted.

* Отсюда следует, что $\alpha = 0$, $\beta = 1$. Для других адсорбированных газов, наприр азота, соотношения могут быть иными.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 2

О РАЗЛИЧИИ КОНСТАНТ ДИССОЦИАЦИИ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ КИСЛОТ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

С. С. Уразовский, И. П. Котляренко и А. И. Курисько

Явления изменчивости молекулярных конфигураций, возникающ в конденсированных фазах и растворах в силу сопряженной приро внутри- и межмолекулярного взаимодействия, имеют весьма широк распространение. Иногда, особенно для сложных органических со динений, эти явления находят свое выражение в довольно существенн изменениях тех или иных свойств вещества и в этих случаях привлекают себе внимание исследователей. В подавляющем же большинстве случа они остаются незамеченными.

Изменчивость молекулярных конфигураций часто связана с полим физмом веществ, и тогда полиморфизм является надежным внешним пр знаком существования такого рода молекулярно-структурных изменен Более того, можно считать, что само явление полиморфизма есть резу тат сопряженных изменений внутри- и межмолекулярного строения самом широком смысле этого понятия.

Наличие генетической связи между изменением молекулярных ко фигураций и кристаллическим строением вещества неоднократно уст навливалось нами в явлениях сохранения различия свойств отдельн полиморфных модификаций после их плавления или растворения. Э обстоятельство позволяет нам усматривать источник кристаллическо полиморфизма в различии самих молекулярных конфигураций или э ментарных объединений молекул (ассоциатов) и тем самым, следовате но, признавать существование молекулярного полиморфизма [1].

Среди изученных случаев молекулярного полиморфизма значительн интерес представляет полиморфизм жирных кислот и, в частности, мещенных уксусной и пропионовой кислот.

Ранее нами были исследованы в отношении проявлений молекулярно полиморфизма монохлоруксусная [2] и гликолевая [3] кислоты. П этом были установлены существенные различия в некоторых свойств растворов отдельных модификаций этих кислот, что свидетельству о различии их молекулярных конфигураций или сольватных комплекс с растворителем. С целью дальнейшего изучения природы различия м лекулярных конфигураций в растворах были предприняты детальн электрохимические исследования молекулярного полиморфизма мон хлоруксусной, гликолевой и α,β-дибромпропионовой кислоты пут определения констант диссоциации их отдельных модификаций.

Экспериментальная часть

Упомянутые выше кислоты обладают монотропным полиморфизмом. Монохл уксусная кислота имеет четыре модификации с точками плавления: α — 61,3°, β 56,2°, γ — 50,2° и δ — 43,8° С. Гликолевая кислота диморфна с точками плавлен α — 78,0°, β — 63,0° С. α,β-дибромпропионовая кислота также диморфна с точка плавления: α — 64,0° и β — 51,0 °С. Исследованию подвергались стабильные α-мо фикации и метастабильные β-модификации. Третья и четвертая модифика монохлоруксусной кислоты, как чрезвычайно неустойчивые, не исследовали Метастабильные модификации (β-формы) получались путем осторожного пере лаждения расплавов α-форм ниже их температуры плавления. При соблюдении пе

имых условий застывший расплав представлял собой β-модификацию, устанавли-мую по температуре начала плавления. Во избежание возможных переходов мета-бильных форм в стабильные, обычно наступающих при малейшем механическом действии, получение их производилось в тех же сосудах (мерных колбочках), оторых затем приготовлялись растворы путем осторожного приливания раствори-я до метки. В качестве растворителей применялись этиловый спирт, ацетон и ди-рэтан, надлежащим образом очищенные и обезвоженные. Все измерения произ-лись со свежеприготовленными растворами.

Определения констант диссоциации производились двумя независимыми методами: ем измерения электропроводности и потенциометрическим методом. При этом по-дний применялся в различных вариантах построения концентрационных цепей путем сравнения исследуемого электрода со стандартным, так и путем непосред-нного измерения э. д. с. изоконцентрационных цепей, т. е. цепей, составленных полуэлементов, содержащих растворы одинаковой концентрации испытуемых фикаций кислоты, причем во втором случае употреблялись как буферные, так и уферные растворы.

Потенциометрические измерения. Установка для потенциомет-еских измерений состояла из потенциометра ППТВ-1 и лампового усилителя по-нного тока. При пользовании стрелочным гальванометром с ценой деления 1 mA литель позволял надежно фиксировать 1 mV на выходе, вызывающий отклонение елки гальванометра на 0,5 деления. Питание усилителя производилось от сети че-феррорезонансный стабилизатор напряжения.

Измерительная ячейка состояла из двух стеклянных сосудов, сообщающихся при ощи трубки с краном, позволявшим таким образом избежать электролитных клю-, крайне неудобных в случае работы с неводными растворами.

В качестве индикаторного электрода во всех случаях применялся стеклянный элек-д, изготовленный из стекла Долла, в который погружался хлорсеребряный электрод, итый раствором Вейбеля. Для сравнения мы пользовались электродом никриновой кислотой, полунейтрализованной литиевой спиртовой щелочью.

Калибровка электродов производилась в диапазоне pH от 2 до 8. Перед каждой се-й измерений проверялась разность потенциалов хлорсеребряных электродов, опу-ных в один и тот же раствор Вейбеля; она оказывалась практически постоянной превосходила 2 mV. Измерительная ячейка термостатировалась при 25° С. Постоян-о значений потенциалов измеряемых цепей обычно устанавливалось через 10—15 мин, ле чего и производились отсчеты.

Буферные цепи. Определение констант диссоциации из бу-рных цепей с переносом, как известно, основано на измерении потен-алов концентрационных цепей, состоящих из двух буферных растворов андартной и исследуемой кислоты) с одинаковой ионной силой. В этом учае в уравнении для э. д. с. такой цепи:

$$E = \frac{RT}{nF}\left(\ln\frac{K_{A_0}}{K_{A_x}} + \ln\frac{m_{HA_0}m_{A'_x}}{m_{A'_0}m_{HA_x}} + \ln\frac{\gamma^*_{HA_0}\gamma^*_{A'_x}}{\gamma^*_{A'_0}\gamma^*_{HA_x}}\right),$$

рой и третий члены становятся равными нулю, и оно принимает про-й вид, пригодный для вычисления константы диссоциации исследуемой лоты K_{A_x}:

$$E = \frac{RT}{nF}\ln\frac{K_{A_0}}{K_{A_x}} = 0{,}059\lg\frac{K_{A_0}}{K_{A_x}},$$

куда

$$\frac{E}{0{,}059} = \lg K_{A_0} - \lg K_{A_x} = pK_{A_x} - pK_{A_0} = \Delta pK.$$

В случае же измерений изоконцентрационных буферных цепей

$$\frac{E}{0{,}059} = pK_{A_\alpha} - pK_{A_\beta} = \Delta pK,$$

к как положительным оказывался электрод с β-модификацией кислоты.

Таким образом для определения констант диссоциации α-модификации β-модификации α,β-дибромпропионовой кислоты измерялись э. д. с. ферных цепей, составленных из растворов одинаковых концентраций ледующих сочетаниях: 1) α-модификация против никриновой кислоты,

2) β-модификация против пикриновой кислоты, 3) α-модификация прот β-модификации (изоконцентрационная цепь); а также для учета поправ на несимметричность измерительной ячейки, 4) α-модификация прот α-модификации и 5) β-модификация против β-модификации. Потенци последних двух цепей оказался одинаковым и равным 12 mV, котор вычитался, как поправка, из э. д. с. первых трех цепей.

Измерения э. д. с. буферных цепей производились при двух ко центрациях кислот; 0,002 и 0,005 *N* в этаноле, ацетоне и дихлорэтан Полученные значения ΔpK в указанной области разбавления оказали независимыми от концентрации. Для более крепких растворов — свы 0,01 *N*, как это видно из приведе ных ниже табл. 1 и 3, по данным и мерения в небуферных изоконцен рационных цепях, а также по да ным электропроводности ΔpK с щественно возрастает с концентр цией.

Таблица 1

Изоконцентрационная (небуферная) цепь растворов двух модификаций α,β-дибромпропионовой кислоты в ацетоне

c, *моль/л*	э. д. с., mV	Δ pK
1	37,8	1,28
0,5	25,5	0,86
0,2	18,5	0,63
0,1	16,0	0,54
0,05	15,0	0,51
0,005	13,0	0,44
0,002	13,0	0,44

Значения ΔpK как разности ме ду pK, порознь найденных из перв двух цепей (т. е. в сравнении с ши риновой кислотой), и ΔpK, непосре ственно вычисленных из изоконцен рационных (буферных) цепей (т.е. п включении растворов α-модифик ций против β-модификаций), как э видно из табл. 4, полностью совп дают. С изменением природы раств рителя ΔpK возрастает для всех исследованных кислот от этанола к д хлорэтану. Так, например, для α,β-дибромпропионовой кислоты (п концентрациях 0,002 и 0,005 *N*) в этаноле, ацетоне и дихлорэтане соо ветственно равны: 0,17; 0,37 и 0,48 (при концентрации 0,01).

Небуферные цепи. Измерения э. д. с. с небуферными раств рами исследуемых кислот производились в изоконцентрационных ц пях, т. е. в цепях, составленных из растворов одинаковой концентраци сравниваемых модификаций одной и той же кислоты следующим образо

$$Ag \mid AgCl \mid \frac{\text{раствор}}{\text{Вейбля}} \mid \text{стекло} \mid HAc - \alpha \mid HAc - \beta \mid \text{стекло} \mid \frac{\text{раствор}}{\text{Вейбля}} \mid AgCl \mid Ag.$$

Измерения проводились в пределах концентраций от 1 до 0,002 *N* Порядок измерений такой же, как и в случае буферных цепей, т. е. к ждому измерению э. д. с. цепи — α-модификации против β-модификаци (E_1) предшествовало измерение э. д. с. цепи α-модификации против α-м дификации (E_2), и это последнее значение э. д. с. вычиталось из преды дущего. Э. д. с. цепи α против α для растворов различной концентраци имели различные значения, уменьшающиеся с возрастанием концентраци э. д. с. цепей α против β, а следовательно, и ΔpK сравниваемых модиф каций, как это видно из приведенных в табл. 1 данных для α, β-дибро пропионовой кислоты в ацетоне, с увеличением концентрации заметн возрастают.

В этиловом спирте ΔpK α,β-дибромпропионовой кислоты в предела тех же концентраций изменяются от 0,76 (1 *N*) до 0,18 (0,002 *N*), а в д хлорэтане от 3,73 (1 *N*) до 0,80 (при 0,01 *N*).

Для расчета ΔpK по данным э. д. с. мы пользовались выражение $[H^+] = \sqrt{K\,[HAc]}$, вытекающим из закона Оствальда и действительно для слабых электролитов (pK исследованных нами кислот в неводны растворах лежит в пределах 7—8). Из приведенного выражения следуе

$$pH = \frac{1}{2}\,pK - \frac{1}{2}\lg\,[HAc].$$

Для изоконцентрационных цепей, где [НАс — α] = [НАс — β],

$$\Delta pH = \frac{1}{2}\Delta pK = \frac{E}{0{,}059}$$

да

$$\Delta pK = \frac{2E}{0{,}059}$$

В табл. 2 приведены сводные данные ΔpK сравниваемых α- и β-модиаций для исследованных кислот в растворах концентрации 1 *N*, выенные указанным выше способом по э. д. с. изоконцентрационных ферных цепей.

Таблица 2

ворители	α, β-дибромпропионовая кислота		Монохлоруксусная кислота		Гликолевая кислота	
	э. д. с., mV	ΔpK	э. д. с., mV	ΔpK	э. д. с., mV	ΔpK
ол	22,5	0,76	20,0	0,67	29,1	1,00
он	37,8	1,28	52,0	1,74	—	—
ioрэтан	110,0	3,73	101,0	3,36	—	—

Измерения электропроводности. С целью придания шей убедительности найденным эффектам различия в электролитичесилe отдельных полиморфных модификаций исследованных кислот, кже для более глубокого изучения причин этого различия было проно исследование электропроводности одного из объектов α,β-дибромioновой кислоты в этаноле и ацетоне.

'очные измерения электропроводности неводных растворов, ввиду высокого сопротивления, сопряжены со значительными трудностями ебуют специальных методов и аппаратуры. Классическая схема Кольпа в этих случаях не может обеспечить в достаточной степени точности рений, так как электростатическая емкость сосуда, индуктивное и стное сопротивление различных частей цепи моста вызывают при значительные осложнения. Наилучший путь преодоления этих жнений мы нашли, применяя включение в ответвление моста переой емкости, компенсирующей сопротивление сосуда.

Мы воспользовались установкой, разработанной нами ранее, в основу рой была положена схема В. К. Семенченко, Б. В. Ерофеева и В. В. Серкого [4], значительно усовершенствованная и снабженная приборами ктивного отсчета — вибрационным гальванометром с усилителем Ф-50. Применимость ее для аналогичных целей была установлена в ранее опубликованной работе [5], где и приведено ее подробное ание.

Измерение электропроводности α- и β-модификаций α,β-дибромпропиой кислоты проводилось в пределах концентраций от 1 до 0,002 *N* 25° С. Измерения более разбавленных растворов, из-за весьма выго сопротивления (свыше 100 000 Ω), не давали надежных результа- Поэтому значения электропроводности для более высоких разведений чались путем экстраполяции. Таким же путем мы получали и преные значения эквивалентной электропроводности λ_0, необходимые расчета констант диссоциации.

Вычисление предельной электропроводности λ_0 мы производили при щи графического метода последовательных приближений Фуосса и уса [6], позволяющего получить надежные результаты с точностью — 7%. Найденные этим методом значения λ_0 для обеих модификаций

α, β-дибромпропионовой кислоты оказались практически совпадающ в пределах ошибок расчета (например, в ацетоне $\lambda_{0(\alpha)} = 55{,}52$, $\lambda_{0(\beta)} = 57{,}10$), что свидетельствует о ликвидации различий в электропров ности обеих модификаций при предельном разведении растворов, т при полной диссоциации кислоты.

В табл. 3 приведены данные измерения электропроводности об модификаций α, β-дибромпропионовой кислоты в ацетоне λ, а также численные по ним величины α, *K* и ΔpK. Там же, для с ления об изменении состояния электролита с концентрацией, со тавлены две независимые характеристики — отношение коэффициентов тивности обеих модификаций $\gamma_\beta/\gamma_\alpha$, вычисленные по данным э.д.с. концентрационных (небуферных) цепей, и отношение эквивалентных эле ропроводностей $\lambda_\beta/\lambda_\alpha$.

Таблица

Разбавление, л/моль φ	Электропроводность α, β-дибромпропионовой кислоты в ацетоне								
	α-модификация			$\lambda_\beta/\lambda_\alpha$	$\gamma_\beta/\gamma_\alpha$	ΔpK	β-модификация		
	λ	α	$K\cdot10^8$				λ	α	$K\cdot$
1	0,0025	0,00004	0,21	3,8	4,4	1,14	0,0095	0,00017	2,
2	0,0040	0,00007	0,25	2,8	2,7	0,88	0,0110	0,00020	2,
5	0,0110	0,0002	0,76	2,2	2,1	0,68	0,0240	0,0004	3,
10	0,0190	0,0003	1,14	2,1	1,9	0,65	0,0400	0,0007	5,
40	0,0510	0,0009	2,05	1,9	—	0,56	0,0970	0,0017	7,
100	0,1040	0,0019	3,42	1,8	1,8	0,53	0,1920	0,0034	11,
200	0,1720	0,0030	4,68	1,7	1,7	0,48	0,3000	0,0053	14,
300	0,2340	0,0042	5,78	1,6	1,6	0,43	0,3860	0,0069	15,
400	0,2740	0,0049	5,95	1,6	1,6	0,42	0,4444	0,0079	15,
500	0,3680	0,0055	6,02	1,6	1,6	0,42	0,5000	0,0089	15,
10 000	1,36	0,0242	6,02	1,6	—	0,42	2,21	0,0393	15,
100 000	4,19	0,0744	6,02	1,6	—	0,42	6,59	0,1170	15,
10^6	13,6	0,2418	6,02	1,3	—	0,42	8,23	0,3237	15,
25.10^6	38,50	0.6848	»	132	—	»	46,40	0,8245	»
5.10^7	44,50	0.7900	»	1,13	—	»	50,45	0,8969	»
1.10^8	49,10	0,8730	»	1,08	—	»	52,90	0,9400	»
1.10^9	55,30	0.9830	»	1,01	—	»	55,90	0,9930	»
1.10^1	56,20	0,9980	»	1,002	—	»	56,30	1	»
1.10^1	56,30	1	»	1	—	»	66,30	1	»

Из приведенных выше данных табл. 3 следует, что 1) различие в ведении отдельных модификаций α,β-дибромпропионовой кислоты изученных растворах обусловлено различной диссоциацией их при д ной концентрации; 2) различие в электропроводности и степени диссо ации с разбавлением сначала увеличивается, достигая при $\varphi \sim 10^6$ — максимального значения, когда $\alpha \sim 0{,}5$, а затем падает, приближаясь нулю при $\varphi \sim 10^{11}$, когда наступает полная диссоциация кислоты; 3) численные по закону Оствальда константы диссоциации обеих моди каций различны и достигают постоянного значения только в разбавл ных растворах — для β-модификации $K_\beta = 15{,}9\cdot10^{-8}$ и для α-модифи ции $K_\alpha = 6{,}0\cdot10^{-8}$; 4) несколько раньше начинает соблюдаться равенст

$$\frac{\gamma_\beta}{\gamma_\alpha} = \frac{\lambda_\beta}{\lambda_\alpha}.$$

Аналогичные результаты, однако с меньшим различием в электроли ческих свойствах между α- и β-модификациями, как и по данным тенциометрических измерений, были получены для растворов α, β-дибр

ионовой кислоты в эталоне. Для констант диссоциации в этаноле и найдены следующие значения: $K_\alpha = 1{,}6 \cdot 10^{-7}$ и $K_\beta = 2{,}0 \cdot 10^{-7}$. Наиших различий в константах диссоциации, как это следует и из нциометрических измерений, следует ожидать в дихлорэтане (и друрастворителях с меньшей диэлектрической проницаемостью); однако вычайно высокие сопротивления таких растворов не позволяют нано измерять их электопроводность.

В заключение приводим сводную таблицу значений ΔpK для обеих нфикаций α, β-дибромпропионовой кислоты в этаноле, ацетоне и диэтане при $\varphi = 500$ (0,002N), полученных различными методами. Там аны значения диэлектрических проницаемостей (ε) изученных раслителей.

Таблица 4

Методы определения	ΔpK модификаций α,β-дибромпропионовой кислоты		
	этанол ε = 25,3	ацетон ε = 19,1	дихлорэтан ε = 10,3
Электропроводность	0,15	0,42	—
Э. д. с. буферной цепи со стандартной кислотой (пикриновой)	0,16	0,36	0,49
Э. д. с. изоконцентрационной буферной цепи	0,17	0,37	0,48
Э. д. с. изоконцентрационной небуферной цепи	0,18	0,44	—

$c = 0{,}002\,N$

опоставление приведенных данных свидетельствует об удовлетворитом совпадении значений ΔpK, полученных различными методами. олько заниженное значение ΔpK, полученное по данным э. д. с. рных цепей в ацетоне, по-видимому, объясняется частичным выравнием pK вследствие более быстрого превращения β-модификации одификацию кислоты в присутствии соли. Мы действительно наблю, что процесс выравнивания различий в pK отдельных модификаций ерных растворах протекает быстрее, чем в небуферных. Полная ликция различий в pK для α,β-дибромпропионовой кислоты в ацетоне ферных растворах происходит за 4 часа, в небуферных — за 12— с. Таким образом скорость процесса β→α-превращения в буферных орах как бы катализируется солью, точнее, — анионами кислоты. гмеченное обстоятельство позволяет считать, что превращение метальных модификаций в стабильные в растворах, по-видимому, проет через ионизированное состояние, и скорость его должна быть прямо орциональна, помимо действующей массы β-модификации, также и нтрации ионов кислоты. В самом деле, поскольку молекулы кислоты ятся в динамическом равновесии с ионами, будет постоянно происть процесс диссоциация $\rightleftarrows$ ассоциация с той, однако, особенностью, братный процесс (ассоциация) будет уже вести к образованию α-конрации по схеме:

$$\left.\begin{array}{l}\beta\text{-молекула} \rightarrow \\ \alpha\text{-молекула} \leftarrow\end{array}\right\}\text{ионизированное состояние,}$$

к необратимому β→α-превращению.

аким образом согласно изложенному представлению о механизме кулярно-полиморфных превращений кислот в растворах, носителями одаемых различий в свойствах отдельных модификаций должны быть кулы. В процессе диссоциации эти различия теряются и в тем большетепени, чем сильнее диссоциирующее действие данного растворителя.

Последнее обстоятельство действительно подтверждается на опыте, - скольку наблюдаемые различия в свойствах α- и β-модификаций в раст - рах убывают в ряду растворителей с возрастанием диэлектрической п - ницаемости и полностью исчезают в водных растворах, где диссоциаг исследованных галоидозамещенных кислот довольно высока.

Факт выравнивания свойств отдельных полиморфных модификаі в ионном состоянии проливает свет на природу конфигурационных р - личий, лежащих в основе молекулярного полиморфизма замещенн карбоновых кислот.

Мы считаем, что конфигурационные различия молекул отдельных дификаций исследованных кислот основаны на взаимодействии атом заместителей с водородным атомом гидроксила, вызывающим торможе вращения ОН-группы, переходящее в пределе в молекулах одной из - дификаций во внутримолекулярную ассоциацию. В молекулах дру модификации такое взаимодействие может быть исключено в силу м молекулярной ассоциации (димеризации), обычно свойственной кар новым кислотам. По-видимому, отщепление протона у внутримолекул - по ассоциирующей формы менее затруднено, чем у димерного ассоциа, и поэтому первую форму, как сильнее диссоциирующую, мы прип - ваем β-модификации, а вторую (димерную) — α-модификации. Подтв - ждение такого представления мы усматриваем также в большей лету - сти мономерной β-модификации по сравнению с димерной α-модификаци, о которой можно судить по температурам плавления.

Выводы

1. Методами потенциометрии и электропроводности определены к - станты диссоциации отдельных модификаций монохлоруксусной, глико - вой и α,β-дибромпропионовой кислот в неводных растворах.

2. Найдены существенные различия в константах диссоциации с - бильных и нестабильных модификаций. Значения этих различий (Δp , определенные разными методами, совпадают.

3. Различия в pK возрастают с уменьшением диэлектрической п - ницаемости растворителя и с увеличением концентрации раство , т. е. в состоянии наименьшей диссоциации кислот.

4. Постоянство констант диссоциации соблюдается только для р - бавленных растворов, начиная с 0,005 N; в этой же области концентра имеет место равенство отношений электропроводностей и коэффициен активности: $\lambda_\beta/\lambda_\alpha = \gamma_\beta/\gamma_\alpha$.

5. Наблюденные эффекты объясняются различием в молекуляр конфигурациях отдельных модификаций кислот, основанном на зат - моженном вращении ОН-групп, приводящем к различным формам ас - циации — внутримолекулярной для β-модификаций и межмолекуляр (димерной) для α-модификаций.

Политехнический институт им. В. И. Ленина
Харьков

Поступила
16.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Уразовский, Молекулярный полиморфизм, Изд-во АН УССР, 1
2. С. С. Уразовский и П. М. Четаев, Ж. физ. химии, 23, 1421, 1
3. С. С. Уразовский и Е. А. Коган, Ж. физ. химии, 24, 63, 1950.
4. В. К. Семенченко, Б. В. Ерофеев и В. В. Серпинск Ж. общ. химии, 2, 893, 1932.
5. С. С. Уразовский и З. М. Каневская, Тр. Харьковск. полит - ин-та им. В. И. Ленина, 4, вып. 2, 45, 1954.
6. R. Fuoss, C. Kraus, J. Amer. Chem. Soc., 55, 476, 1933; 57, 488, 1 Trans. Faraday Soc., 32, 594, 1936.

THE DIFFERENCES IN THE DISSOCIATION CONSTANTS OF POLYMORPHOUS MODIFICATIONS OF ACIDS IN NON-AQUEOUS SOLUTIONS

S. S. Urazovskiĭ I. P. Kotlyarenko and *A. I. Kuris'ko (Kharkov)*

Summary

The dissociation constants have been determined of modifications of monochloroacetic, glycollic and α, β-dibromopropionic acids in non-aqueous solutions. A significant difference has been found in the values of the constants for the stable and non-stable modifications. The values of these differences (ΔpK) determined by different methods coincide. The differences in pK increase with decreasing dielectric constant of the solvent and with increasing concentration of the solution, i. e. during least dissociation of the acids.

The dissociation constants remain unchanged only in the case of dilute solutions, beginning with 0.005*N*; in this range of concentrations there is an equality between the ratios of the electroconductivities and activity coefficients $\lambda_\beta/\lambda_\alpha = \gamma_\beta/\gamma_\alpha$.

The observed phenomena are explained as due to differences in the molecular configurations of the particular acids owing to hindered rotation of the OH groups which leads to different forms of association, namely, intramolecular for the β modification and intermolecular (dimeric) for the α form.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМНОВЫХ И ФОТОХИМИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ХЛОРОФИЛЛА *a* С ХЛОРИСТЫМ ОЛОВОМ

И. И. Дилунг и Б. Я. Даин

Ряд убедительных данных говорит в пользу того, что ответственны за фотохимические реакции хлорофилла являются не его нормальн возбужденные, а триплетные состояния, образующиеся из первых пут внутримолекулярной конверсии энергии [1]. Возможен, однако, и др гой путь активации светом молекул хлорофилла, имеющий значение в т случаях, когда в качестве поглотителей световой энергии выступают отдельные молекулы хлорофилла, а те или иные их ассоциаты (молек лярные соединения) с другими молекулами. Исследование фотореакц этого типа является актуальным, так как в конденсированных фаз имеются благоприятные условия для ассоциативных взаимодействи

На возможность образования различных молекулярных соединен хлорофилла с самыми разнообразными типами связи указывает ряд л тературных данных [2]. Особенный интерес должны представлять фот реакции, зарождающиеся на молекулярных соединениях хлорофилл с солями металлов переменной валентности, так как в этом случае мож ожидать образования окисленных (или восстановленных) форм хлор филла без кинетических столкновений — за счет внутрикомплексны электронных переносов, вызываемых квантами света. Возможнос образования молекулярных соединений хлорофилла с солями металл была недавно показана на примере его взаимодействия с хлорным ж лезом [3], причем было установлено, что образование соответствующе молекулярного соединения является промежуточной стадией процес замещения магния в ядре хлорофилла железом.

В настоящей работе использован спектрофотометрический метод д исследования растворов, содержащих хлорофилл в смеси с сильны восстановителем — хлористым оловом, с целью выявления возможны в них ассоциативных взаимодействий, а также изучения фотопроцессо возбуждаемых на соответствующих ассоциатах.

Экспериментальная часть

Хлорофилл получался из листьев крапивы по методу Цшейле и Комара [4]. Выд ление компонента *a* хлорофилла осуществлялось хроматографированием на сахар колонке. Для получения феофитина использовалась методика Фишера и Штерна [5

Очистка и высушивание растворителей (метанол, бензол, ацетон, четыреххлор стый углерод, петролейный эфир фракции 55—70° С) осуществлялись по хоро известным методам, описанным в [6]. В опытах применялось безводное хлористое олов

Съемка спектров поглощения растворов производилась на фотоэлектрическ спектрофотометре СФ-4.

Отдельные опыты проводились в условиях полного отсутствия атмосферного кис лорода. На рис. 1 изображен сосуд, в котором производилось обезгаживание ра творов. Он состоял из шаровидного резервуара *1*, в котором находился раствор ловушки *2* для жидкого воздуха. К реакционному сосуду припаивались плоско раллельные кюветы *3*, имевшие боковые отростки *4*, которые служили резервуара для хлористого олова.

После заполнения ловушки *2* жидким воздухом реакционный сосуд соединялся п помощи крана с вакуумной установкой. В процессе эвакуации пары растворителя з держивались ловушкой *2*, а газообразные вещества уносились из реакционного объем

чка производилась до тех пор, пока не были полностью удалены газообразные ства из реакционной системы, о чем можно было судить по показаниям манометра. после этих операций сосуд отпаивался от вакуумной установки, а раствор хлоро- а переводился в измерительные кюветы, в которых после их отпайки от остальной сосуда производились облучение и определе- оптических плотностей.

блучение растворов производилось в термоста- ких условиях при 15°. Источником света слу- кинопрожекторная лампа ПЖ-34. Для выделе- красных лучей применялся светофильтр, пра- ки полностью поглощавший лучи короче mμ и пропускавший 80% света более длинных

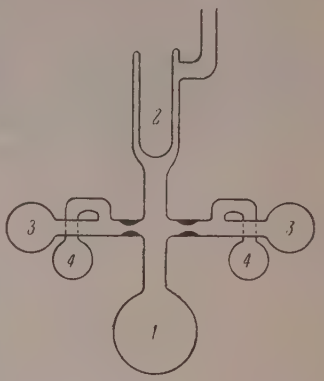


Рис. 1. Схема реакционного сосуда

емновое взаимодействие орофилла с хлористым овом. Опыты, проведенные с ацетоно- и метанольными растворами, показа- что спектр пигмента весьма чувствите- к добавкам хлористого олова. Измене- в нем отмечаются даже в присутствии ов этой соли. Они отчетливо выступают при концентрациях добавки порядка *моль/л*. Дальнейшее увеличение содер- ия хлористого олова в растворе не сказы- ся ни на положении максимумов, ни на нтенсивности.

а рис. 2 приведены спектры хлорофилла в ацетоне (в концентрации дка 10^{-5} *моль/л*) без добавки хлористого олова и при наличии ее нцентрации 10^{-3} *моль/л*. Их сопоставление показывает, что вызывае- добавками соли деформации спектра пигмента довольно значительны. аняя в основных чертах структуру, типичную для производных ди- опорфина, новый спектр (в присутствии добавок) отличается от дного прежде всего положением основных полос (смещение пример- а 10 mμ в коротковолновую сторону) и соотношением их интенсивно- Расположенные между ними малоинтенсивные полосы имеют макси- у 610, 570 и 537 mμ. В соответствии с этими изменениями спектра ный цвет раствора хлорофилла в присутствии добавки изменяется до но-голубого *. Совершенно идентична картина спектральных изме- й в метанольных растворах. Замена полярного растворителя на «не- рный» бензол также не сказывается на спектре. Последний сохра- в присутствии добавки $SnCl_2$ ту же структуру и то же положение имумов, какое отмечалось выше у ацетоновых и метанольных рас- ов.

иду малой растворимости $SnCl_2$ в бензоле соответствующие опыты были проведе- едующим образом. Из ацетонового грязно-голубого раствора полностью отго- растворитель в вакууме. Сухой остаток после длительного высушивания вво- затем в бензол. Интересно, что он не растворяется ни в четыреххлористом угле- ни в петролейном эфире, которые, как известно, являются прекрасными растго- ями хлорофилла и феофитина.

аблюдаемая в присутствии $SnCl_2$ картина спектра свидетельствует , что сопряженная система π-связей пигмента остается в основном менной, подвергаясь лишь возмущающему влиянию полей молекул ов добавляемой соли. Об этом говорит также сохраняющаяся в этих виях у молекул пигмента способность к флуоресценции. Тем не е ряд фактов заставляет предполагать, что между растворенными ствами в рассматриваемом случае устанавливаются и более глубокие диативные взаимодействия. Об этом говорит прежде всего тот уже

Аналогичные спектральные изменения обнаруживаются также при взаимо- ии феофитина *a* с хлористым оловом.

отмеченный выше факт, что увеличение содержания хлористого оло начиная с некоторой предельной концентрации, не сказывается уже спектре. Последний остается неизменным и в том случае, если удал из раствора значительную часть ионов олова, осадив их щавелев кислотой (рис. 3). Если бы деформация спектра пигмента определял лишь действием электрических полей молекул $SnCl_2$ (или ионов Sn то она должна была бы нарастать с ростом концентрации добавки. С д гой стороны, отмеченная выше независимость спектра от концентра $SnCl_2$, начиная с некоторой предельной, указывает на то, что извест часть соли, будучи более или менее прочно связана с молекулами п мента, тем самым определяет те деформационные эффекты, которые от чаются на опыте.

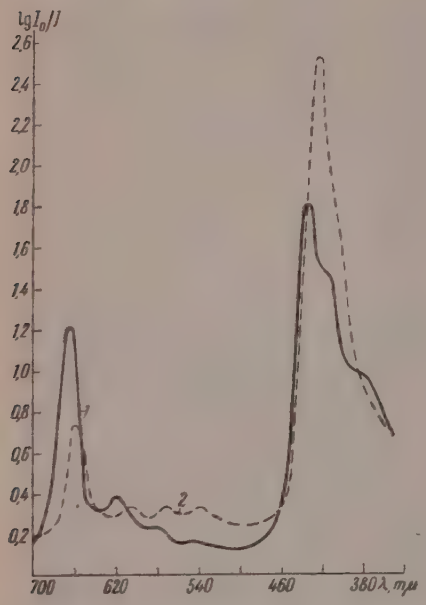


Рис. 2. Изменения в спектре поглощения ацетонового раствора хлорофилла *a* при взаимодействии его с хлористым оловом: *1* — поглощение исходного раствора; *2* — то же после введения $SnCl_2$

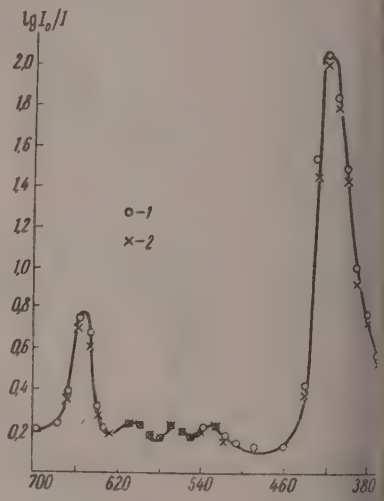


Рис. 3. Спектр поглощения ацетоно го раствора комплекса хлорофилла $SnCl_2$: *1* — в присутствии избы $SnCl_2$; *2* — после осаждения избы ионов олова щавелевой кислотой

Об известной прочности устанавливающихся в рассматриваемом с чае связей между растворенными молекулами свидетельствует тот фа что при разбавлении соответствующих растворов в довольно широк интервале концентраций не наблюдается отклонений от закона Ламберт Беера.

Особенно убедительным доводом в пользу того, что между молекула пигмента и хлористым оловом устанавливаются более или менее проч связи, является факт обратимости соответствующих процессов их взаи действия. Эта обратимость легче всего обнаруживается у феофити так как в этом случае картина не осложнена побочными процесса (прежде всего «феофитинизацией»). Введение хлоридов в соответству щие системы приводит к регенерации феофитина (рис. 4). Этот эфф можно объяснить, по-видимому, только сдвигом равновесия ионной дис циации комплексов Pheoph. $SnCl_2$, приводящим к связыванию ионов ол избытком хлоридов.

Образование связей между хлорофиллом и хлористым оловом при

к некоторому расслаблению связей внутри молекул хлорофилла — жде всего, связей между центральным атомом магния и четырьмя ато- ми азота. Об этом свидетельствует тот факт, что в хорошо обезгаженных акууме растворах идет дальнейшая реакция замещения магния в ядре орофилла оловом и образование феофитина олова (II) (рис. 5). Эта реак- ı идет весьма медленно в ацетоне и быстро в метанольном растворе.

Для спектральной идентификации продукта спектр его был сопоставлен со спектром фитина олова (II), специально для этого синтезированного (рис. 5, спектр в левом хнем углу). Для целей синтеза была использована реакция взаимодействия $SnCl_2$ еофитином в уксуснокислом растворе в присутствии уксуснокислого натрия при С [7].

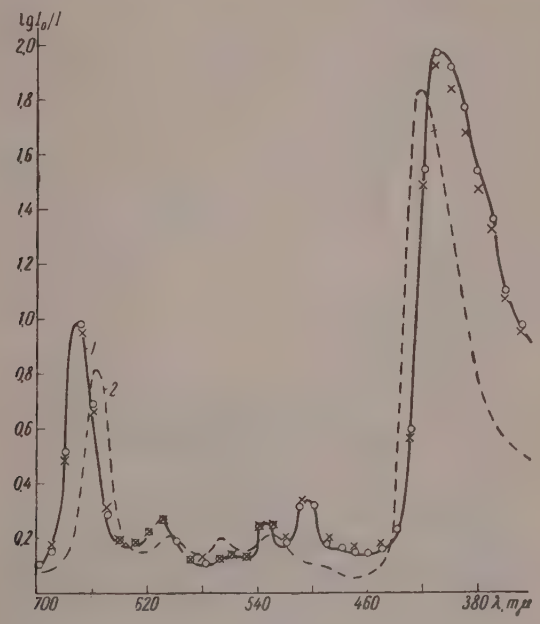


Рис. 4. Иллюстрация обратимости межмолекулярного взаимодействия феофитина с хлористым оловом. *1* — поглощение исходного раствора феофитина *a* (кружки); *2* — то же после введения $SnCl_2$. Крестиками на кривой *1* обозначены значения оптических плотностей после дополнительной добавки $CaCl_2$

Вопрос о природе межмолекулярных связей в рассматриваемых ассо- атах сложен и требует специального изучения. Возможно, что описан- ıе ниже эффекты внутрикомплексного электронного переноса при воз- йствии на них квантов света могут рассматриваться как одно из сооб- ıний в пользу какого-то более глубокого участия электронной системы образовании этих связей.

Фотохимические взаимодействия хлорофилла с хлористым оловом. Особенность рассматриваемых систем, держащих избыток ионов олова, заключается, как мы видели, в том, что е молекулы хлорофилла ассоциированы с ионами. Соответствующие социаты являются, таким образом, единственными носителями, погло- ающими свет видимой части спектра. В присутствии растворенного воз- ха это поглощение не приводит, однако, к реальным фотопроцессам же при длительном (около 24 час.) облучении.

Совершенно иное наблюдается, когда из системы тщательно удал воздух (глубокая откачка). В этом случае, как это следует из приведенн ниже данных, действие красного света приводит к фотопроцессам, в дельных стадиях которых образуются активные фотовосстановленн формы хлорофилла (Chl^- и ChlH), впервые открытые и детально иссле ванные в цикле работ А. А. Красновского и его сотрудников [8].

Уже после 1—2 мин. облучения соответствующих ацетоновых р творов характерные полосы, принадлежащие молекулярным соединени хлорофилла, заметно ослабляются, а еще через несколько минут и во

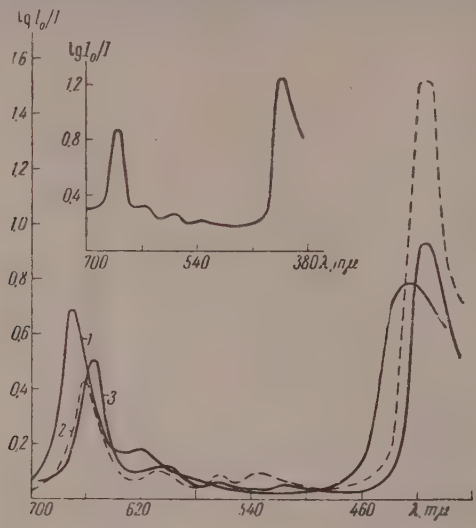


Рис. 5. Изменения в спектре метанольного раствора хлорофилла в ходе реакции его с $SnCl_2$: *1* — поглощение исходного раствора; *2* — то же сразу после введения $SnCl_2$; *3* — то же после хранения раствора в присутствии $SnCl_2$ в течение одних суток. В левом верхнем углу графика — спектр поглощения синтезированного олова (II)—феофитина

исчезают. Почти во всей области видимого поглощения спектр приобрета ет монотонный вид без характерных максимумов. Одновременно появляетс полоса поглощения в близкой ультрафиолетовой области со слабым мак симумом у 380 mμ, а также несколько усиливается поглощение в красно и близкой к ней инфракрасной области (рис. 6). За счет этого раство после облучения приобретает бледно-голубой оттенок.

Поведение раствора после облучения свидетельствует о том, что фото продукт обладает некоторым запасом избыточной энергии, за счет которо он участвует в дальнейших химических превращениях. Соответствующа химическая реакция идет крайне медленно и в течение 2—3 суток приво дит к образованию конечного продукта, окрашенного в интенсивны красный цвет. Спектр этого продукта, имеющий интенсивный максиму у 518 mμ и две менее интенсивные полосы у 418 и 570 mμ, идентичен п структуре спектру семихинона хлорофилла (ChlH) [8]. С другой стороны спектр светло-голубого первичного фотопродукта довольно хорош соответствует спектру ион-радикала Chl^-, обнаруженному В. Б. Евстиг неевым и В. А. Гавриловой [9] при реализации при низких температурах процессов фотовосстановления хлорофилла органическими восстано вителями.

осстановительный характер изученных продуктов подтверждается ом их легкой окисляемости, обнаруживаемой на опыте. Так, введе- зоздуха в реакционный объем, содержащий красный продукт, приво- к почти полной регенерации исходного грязно-голубого продукта 6, кривая *4*). Еще легче окисляется первичный фотопродукт.

ем не менее следует отметить сравнительно высокую устойчивость хинона хлорофилла в условиях наших опытов. Регенерация из него дного молекулярного соединения осуществляется лишь при введении орода. В условиях вакуума красный продукт способен сохраняться

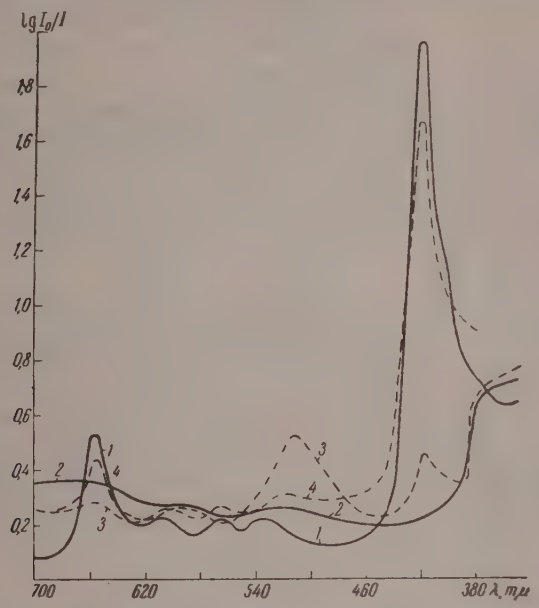


Рис. 6. Изменения в спектре ацетонового раствора хлорофилла с добавкой хлористого олова при облучении его красным светом: *1* — поглощение исходного раствора; *2* — то же после 15 мин. облучения; *3* — то же после двухдневного хранения в темноте облученного раствора; *4* — поглощение после впуска воздуха

ıа длительное время, не обнаруживая эффекта обратимости. Еще разительным является факт весьма медленного превращения пон- кала в семихинон. В опытах с органическими восстановителями это ращение осуществлялось мгновенно, вследствие чего спектр пон- кала обнаруживался лишь при низких температурах [9]. В условиях аших опытов образование красной восстановленной формы хлорофил- з первичного фотопродукта осуществляется при комнатной темпера- весьма медленно—сутками. Надо полагать, что устойчивость первич- фотопродукта связана с тем, что в наших опытах в системе отсутствуют олько-нибудь значительной концентрации свободные ионы водорода такие соединения, которые могут являться поставщиками (донорами) онов. Это, естественно, сильно тормозит превращение ион-радикалов михинон. Известную стабилизирующую роль должно оказывать е наличие в системе ионов олова, связываясь с которыми пон-ра- лы хлорофилла утрачивают в известной мере свою химическую актив- ». С другой стороны, в системе отсутствуют также такие окислители, ые могли бы приводить к регенерации исходного пигмента. Все это ıет благоприятные условия для повышения длительности жизни

активного продукта. Надо полагать, что превращение первичного продукта в красную форму осуществляется в рассматриваемых условиях за с[illegible] следов влаги, неизбежно присутствующих в растворе и способствующ[illegible] образованию ионов водорода при гидролитическом взаимодействии с ио[illegible]ми олова.

Действительно, при введении в реакционный объем в условиях вакуу[illegible] щавелевой кислоты, поставляющей подвижные ионы водорода, скорость превращения первичного фотопродукта в к[illegible]ную форму значительно повышается. Это [illegible]люстрируется данными рис. 7. Интересно, [illegible] значительное ускорение этого процесса мо[illegible] быть достигнуто также увеличением твер[illegible] поверхности.

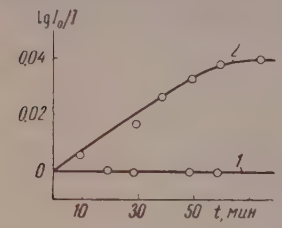


Рис. 7. Изменение во времени оптической плотности при λ 520 mμ после облучения: *1* — в обычных условиях; *2* — в присутствии 0,015 *моль/л* щавелевой кислоты

[1] Соответствующие опыты выполнялись следующ[illegible] образом. К плоскопараллельной измерительной кю[illegible] припаивался маленький резервуар, который заполн[illegible]ся осколками стекла. Раствор после облучения пер[illegible]дился в этот отросток. Время от времени часть рас[illegible]ра переводилась в измерительную кювету и опред[illegible]лась оптическая плотность для λ 520 mμ.

Весьма существенным является вопрос о механизме образования первичного фотопродукта. Полученные данные дают основа[illegible] лишь для предварительных высказываний [illegible] этому поводу. Так как роль фотоактив[illegible] компоненты в описанных опытах могли выполнять лишь ассоци[illegible] хлорофилла с хлористым оловом, то естественно было бы заключить, [illegible] образование отрицательно заряженного ион-радикала хлорофилла явля[illegible]ся результатом вызываемого квантами красного света внутрикомплекс[illegible]го электронного переноса. Это можно было бы представить, пример[illegible] следующей схемой:

$$SnCl_2 \cdot Chl \overset{h\nu}{\rightleftarrows} Sn^{3+} + Chl^{-} + 2Cl^{-}.$$

Естественно ожидать, что ион Sn^{3+}, который должен обладать вы[illegible]ким восстановительным потенциалом, будет в дальнейшем восстанав[illegible]вать другие комплексы, что обеспечивает быстрое течение фотореакц[illegible]

$$Sn^{3+} + SnCl_2 \cdot Chl \rightarrow Sn^{4+} + Chl^{-} + SnCl_2.$$

Принятие уравнения (1) для первичного фотоакта равносильно инт[illegible]претации красной полосы спектра рассматриваемых комплексов, [illegible] «спектра электронного переноса» [10], для чего, однако, достаточн[illegible] оснований нет. Против такой интерпретации говорит прежде все[illegible] тот факт, что соответствующая полоса обладает весьма малой ширин[illegible], что в первом приближении указывает на образование в первичном а[illegible] обычных возбужденных состояний. В пользу этого говорит также б[illegible]зость структуры спектра комплекса к спектру хлорофилла. Мы поэто[illegible] полагаем, что под действием квантов света в рассматриваемых компл[illegible]сах имеет место обычное для молекул хлорофилла возбуждение соп[illegible]женной системы связей порфинового скелета:

$$[SnCl_2 \cdot Chl] \overset{h\nu}{\rightleftarrows} [SnCl_2 \cdot Chl]^{*}.$$

Возмущающее влияние молекул $SnCl_2$, связанных с хлорофиллом, [illegible]ходит свое отражение в некотором смещении верхнего и нижнего электр[illegible]ного уровня пигмента, что и является причиной сдвигов соответству[illegible]щих полос поглощения. Электронное возбуждение при наличии в б[illegible]жайшем соседстве с пигментом активных доноров электронов, естеств[illegible]но, создает условия для их миграции внутри комплекса. В результа[illegible]

ществляется перенос электрона, приводящий к образованию конечных уктов:

$$[SnCl_2 \cdot Chl]^* \rightarrow Sn^{3+} + Chl^- + 2Cl^-. \quad (4)$$

этим элементарным актом должен следовать процесс (2).

Надо полагать, что фотопроцессы, подобные описанному, возможны ке у комплексов хлорофилла с ионами-окислителями. Это должно ыть путь для получения активных окисленных форм хлорофилла, существование которых дают указание некоторые литературные дан- [11] *.

Выводы

В работе приведены доказательства образования молекулярных соеди- ий между хлорофиллом *a* и молекулами хлористого олова. Показано, действие квантов красного света на соответствующие комплексы водит к образованию активных восстановленных форм хлорофилла.

Академия наук УССР
Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Киев

Поступила
16.IV. 1958

ЛИТЕРАТУРА

А. Н. Теренин Acta phys. chim. URSR, 18, 210, 1943; Изв. АН СССР, сер. биол. 369, 1947; R. Livingston, J. Amer. Chem. Soc., 77, 2179, 1955; А. Н. Теренин, А. В. Карякин, Е. Б. Любомудров, О. Д. Дмитриевский, Оптика и спектроскопия, 1, 456, 1956.
R. Livingston, W. Watson, J. McArdle, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1542, 1949; В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова, А. А. Красновский, Докл. АН СССР, 70, 261, 1950; W. Watson, Trans. Faraday Soc., 48, 526, 1952; E. Fujimori, J. Amer. Chem. Soc., 77, 6495, 1955.
С. С. Буцко, Б. Я. Даин, Ж. общ. химии, 28, 2603, 1958.
F. Zscheile, C. Comar, Bot. Gaz., 102, 463, 1941.
H. Fischer, A. Stern, Die Chemie des Pyrrols, 2, S 329, Leipzig, 1940.
К. Вейганд, Методы эксперимента в органической химии, ИИЛ, Москва, 1950.
М. С. Ашкинази, Б. Я. Даин, Докл. АН СССР, 80, 385, 1951.
А. А. Красновский, Докл. АН СССР, 60, 421, 1948; А. А. Красновский, Г. П. Брин, К. К. Войновская, Докл. АН СССР, 69, 393, 1959; А. А. Красновский, Ж. физ. химии, 30, 968, 1956.
В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова, Докл. АН СССР, 96, 1201, 1954.
Б. Я. Даин, Доктор. диссертация, Ин-т физической химии АН УССР, 1942; E. Rabinowitch, Rev. Mod. Phys., 14, 112, 1942; Б. Я. Даин, Успехи химии, 15, 539, 1946; сб. «XX лет Института физической химии АН УССР», Киев, 1950; Mulliken, J. Amer. Chem. Soc., 72, 660, 1950; 74, 811, 1952; А. Н. Теренин, Успехи химии, 24, 121, 1955.
E. Rabinowitch, J. Weiss, Proc. Roy., Soc., 162, 251, 1937; А. А. Качан, Б. Я. Даин, Докл. АН СССР, 80, 619, 1951; H. Linshitz, J. Rennert, Nature, 169, 193, 1952.

SPECTROPHOTOMETRIC INVESTIGATION OF DARK AND PHOTOCHEMICAL INTERACTION OF CHLOROPHYLL AND TIN CHLORIDE

J. J. Dilung and *B. J. Daïn (Kiev)*

Summary

It has been established that chlorophyll-a forms molecular compounds with stan- chloride in methanol and acetone solutions. The compounds may be recognized from characteristic absorption bands at 420, 537, 570, 610 and 660 mμ. They exhibit high osensitivity. Irradiation of such mixtures with red light (in the absence of air) pro- s reduced forms of chlorophyll, which are identified by their spectra well known the works of Krasnovskiĭ and co-workers. Enhanced stability of the reduced s is observed in the presence of stannous ions.

* В выполнении некоторых опытов настоящего исследования принимала участие ентка Одесского Госуниверситета С. Б. Попова, за что авторы выражают ей бла- рность.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIII 1959 №

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ ПЕРЕНОС В РАСПЛАВЛЕННЫХ СИЛИКАТАХ КОБАЛЬТА

О. А. Есин и Г. А. Тетерин

В расплавленных средах, в отличие от твердых тел и низкотемпера турных растворов, определение чисел переноса связано с целым рядо специфических трудностей [1]. Более того, в однокомпонентных распла вах такие измерения, по-видимому, трудно осуществимы как обычным методами [2], так и при помощи радиоактивных индикаторов [3, 4].

В многокомпонентных системах изучение электролитического перенос дает ценную информацию о свойствах раствора [5, 6]. В частности определение скоростей перемещения катионов Me^{2+} и Si^{4+} по отношени к общему аниону O^{2-} позволяет делать заключения о структурных осо бенностях расплавленных силикатов [7]. Большинство подобных иссле дований проведено при помощи наиболее подходящего для этих случае метода «меченых» атомов [8—12].

Известно, что расплавленные силикаты кобальта имеют большое тех ническое значение. Однако исследованы они недостаточно полно. В един ственной работе, посвященной измерению чисел переноса ионов кобальт ($n_{Co^{2+}}$) в расплавах CoO —SiO_2 [13], обращает на себя внимание слишком резкое уменьшение величины $n_{Co^{2+}}$ с ростом концентрации CoO. Возмож но, что оно обусловлено искажениями, связанными с диффузией, тем бо лее что для определения чисел переноса применялся метод подвижной гра ницы и влияние диффузии не устранялось и не учитывалось. Действитель но, опыты [14] и расчеты [15], проведенные для силиката железа, насы щенного SiO_2, показывают, что диффузия может вносить значительны ошибки в результаты подобных измерений. В пользу этого говорит такж и тот факт, что числа переноса ионов Fe^{2+} в родственной систем FeO — SiO_2, определенные с учетом влияния диффузии, плавно меняются вместе с составом расплава [16].

Изложенное побудило нас попытаться определить числа перенос ионов кобальта другим, независимым способом, а именно: методом радио активных индикаторов, применяя изотоп Co^{60}.

Экспериментальная часть

Методика. В целом методика не отличалась от ранее описанной [8, 16], за исключением ряда особенностей, обусловленных характером изучаемой системы.

Электролит заданного состава готовился в условиях, обеспечивающих полное за вершение реакций силикатообразования [17]. Исходными материалами служили чи стая двуокись кремния и препараты кобальта марки ч. д. а. Во избежание восстанов ления силикатов окисью углерода [18] сплавление проводилось в корундизовых ти лях в токе очищенного азота. Для получения меченого электролита из раствора хлори да кобальта (с активностью 15 *мкю/мл*) осаждалась гидроокись, которая обезвожива лась в слабовосстановительной атмосфере до CoO. Последняя сплавлением с SiO переводилась в силикат (40% CoO, активность 0,8—1 *мкю/г*), который растворялся при 1450° С в анолите.

Электролитическая ячейка состояла из трех (иногда двух), концентрично располо женных корундизовых тиглей, в стенках которых имелись отверстия диаметром 1—1,5 *мм*. Электродами были вольфрамовые проволочки. От применения кобальто вого анода пришлось отказаться вследствие сильного изотопного обмена между ним и электролитом.

после установки закрепляющих приспособлений и электродов измерялись отдельные ы ячейки и рассчитывались количества электролита, отвечающие одинаковому ю его во всех отделениях. Затем в катодное и среднее пространства загружался ный силикат, а в анодное—меченый, но того же состава. Для обеспечения нейтраль- тмосферы применялась защитная корундизовая труба *3* (рис. 1) и экраны с уплот- льной набивкой *6*. Снизу через полую корундизовую подставку *8* подавался азот, енный от кислорода пропусканием над медной стружкой (700° С) и через раствор галлола. Температура измерялась Pt — Pt , Rh и W — Mo термопарами; ее коле- я обычно не превышали 20°.

течение перых 15—30 мин. после установления заданной температуры изучалась узия Co^{60}. Затем включался постоянный ток, величина которого (2А) колебалась но незначительно. В связи с этим количество прошедшего электричества опреде- сь по силе тока и времени электролиза. Пробы ались намораживанием расплава на стальную олочку. По мере увеличения процента CoO па- воспроизводимость; поэтому в силикатах с ентрацией, большей чем 65% CoO, приходи- брать по 2—3 параллельных пробы. Они тща- о измельчались, помещались в кюветы, запрес- вались и взвешивались.

ктивность излучения измерялась при помощи ановки типа Б и стеклянного счетчика АММ-7. этом соблюдалось постоянство положения об- а и условия, обеспечивающие наименьшую ста- ческую ошибку [19]. Применение кювет, ими- ющих точечный источник (диаметр 2,5 *мм*, вы- 4,5 *мм*), и высокая энергия γ-излучения Co^{60} олили свести к минимуму погрешности от не- омерного распределения порошка по поверхно- кюветы и от самопоглощения.

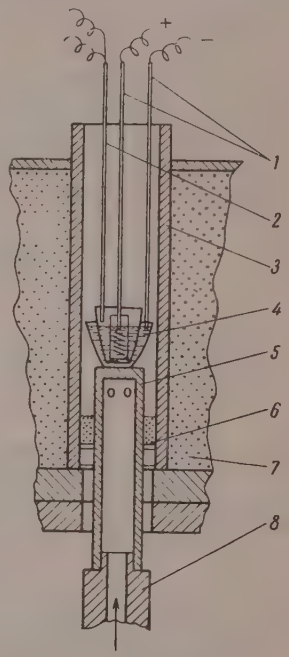


Рис. 1. Схема установки: *1* — вольфрамовые электроды в корундизовых чехлах; *2*—Pt — Pt, Rh или W — Mo термопара; *3* — корундовая труба; *4* — электролитическая ячейка; *5* — корундовая подставка; *6* — защитный экран с корундизовой насыпкой; *7* — криптоловая печь и *8* — входной штуцер для подачи очищенного азота

Обсуждение результатов

Некоторые из полученных данных при- ны в таблице. В нее внесены значения ивностей (анодного $\nu_а$, среднего — $\nu_с$ и одного — $\nu_к$ отделений в *имп/мин* 50 *мг*), ответствующие усредненным прямым, ти- ный вид которых показан на рис. 2 ямые *3* и *4*).

Прохождение тока в ячейках с неболь- ми соединительными отверстиями могло вать местный перегрев электролита и уси- ное разъедание этих отверстий, т. е. уси- ь диффузионный поток. Проверка этого пециальных опытах, в которых пропус- ся переменный ток той же силы (2А), азала (прямые *1* и *2* рис. 2), что такого а осложнения в принятых условиях от- ствуют. Более того, плавный ход пря- *1* подтверждает правомерность экстра- ляции диффузионной кривой *5* (пунктир) бласть, отвечающую прохождению тока.

Для оценки чисел переноса ионов кобальта применялись ранее вы- енные [8, 16] соотношения: для ячейки со средним пространством:

$$n = -\frac{53{,}6}{Q} m_с \ln\left(1 - \frac{\nu_с}{\nu_а}\frac{p_с}{p_а}\frac{m_а}{m_с}\right) \qquad (1)$$

ез него

$$n \approx \frac{53{,}6}{Q} m_к \frac{\nu_к}{\nu_а} a. \qquad (2)$$

них Q — количество прошедших ампер-часов, $m_а$, $m_к$ $m_с$ — число ммэквивалентов кобальта в анодном, катодном и среднем отделениях,

p_a и p_c — вес анолита и электролита в среднем пространстве, a — тодный выход по току кобальта.

Для определения величины a в католит помещался «свидетель». По опыта катод и «свидетель» очищались от силиката сплавлением посл него с содой и выщелачиванием плава водой. Затем по разности инт сивностей излучения катода и «свидетеля» (у последнего она лежала обыч в пределах фона, т. е. 28—30 *имп/мин*) определялось количество коба та, осажденного током. При этом для перехода от веса радиоактивн изотопа к обычному по кривой *3* рис. 2 бралась средняя интенсивно излучения католита. Сопоставление данных опытов 3 и 4 (рис. 3, таблиц

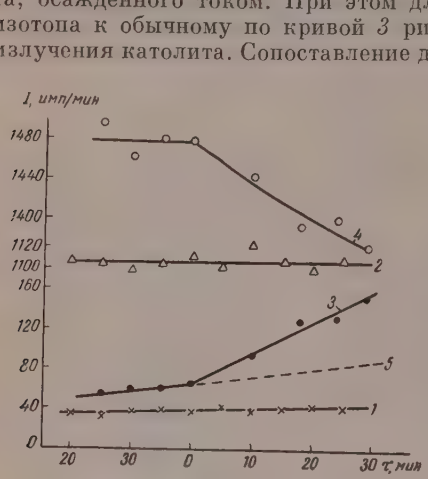


Рис. 2

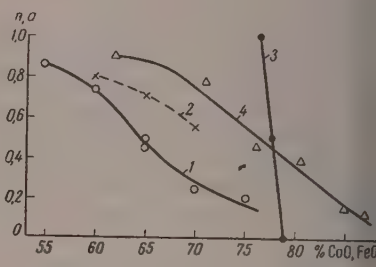


Рис. 3

Рис. 2. Изменения интенсивности излучения католита и анолита по ходу опыта: *1* и 2 для переменного тока; *3* и *4* — для постоянного тока

Рис. 3. Зависимость чисел переноса и выходов по току от состава электролита: *1* и 2 числа переноса и выход по току для кобальта в расплавах $CoO - SiO_2$; *3* — то по данным [13]; *4* — числа переноса железа в расплавах $FeO - SiO_2$ [16].

проведенных в одинаковых условиях, иллюстрирует хорошую воспро водимость результатов, полученных в ячейках из трех и двух тигл

В противоположность ранее найденным [8] кривым, больший электролита (50—100 *г*) обеспечил практически прямолинейное измене активности при электролизе (см. прямые *3* и *4* рис. 2). Кроме того, п менение больших объемов приэлектродных пространств сводило к ми муму ошибки от обратного перетока расплава. Действительно, полага что на аноде разряжается кислород, а на катоде — кобальт, и допуска что число переноса последнего 0,8, находим расчетом весьма небольш изменение уровней расплава, а именно 0,4—0,5 *мм*. Такая и даже вд большая разность уровней при данной вязкости расплава и малом д метре соединительных отверстий недостаточна для того, чтобы сил исказить полученные результаты. Так, в специальном опыте в анолит, держащий 75% CoO, 19% SiO_2 и 6% Al_2O_3, вводился избыток радиоакт ного силиката, соответствующий повышению уровня на 0,8 *мм*. Отб проб в течение 30 мин. после расплавления показал, что повышение акт ности католита лежит в пределах диффузионных изменений. Она на стала с 4 до 20 *имп/мин* 50 *мг* при $\gamma_a = 1250—1280$ *имп/мин* 50

Таким образом полученные нами значения чисел переноса являют достаточно надежными. Несмотря на это, они сильно отличаются от да ных Бок [13], полученных методом подвижной границы; это видно сопоставления кривых *1* и *3* рис. 3.

Смещение подвижной границы включает в себя миграцию ионов п действием тока и диффузионное перемещение их. Янг и Симнад [1

Q амперчасы	Опыт 1			Опыт 2		Опыт 3			Опыт 4		Опыт 5		Опыт 6		
	55% CoO, 42% SiO_2, 3% Al_2O_3, p_a = 20,7 г, p_c = 47 г, $p_к$ = 37,0 г, t = 1400°			60% CoO, 37% SiO_2, 3% Al_2O_3, p_a = 19,3 г, $p_к$ = 38,8 г a = 0,8, t = 1400°		65% CoO, 30% SiO_2 5% Al_2O_3, p_a = 20,8 г, p_c = 43,8 г, $p_к$ = 40,4 г, t = 1400°			65% CoO, 30% SiO_2, 5% Al_2O_3, p_a = 26,2 г, $p_к$ = 27,3 г, a = 0,7, t = 1400°		70% CoO, 24% SiO_2, 6% Al_2O_3, p_a = 41,27 г, $p_к$ = 30,5 г, a = 0,55, t = 1450°		75% CoO, 19% SiO_2, 6% Al_2O_3, p_a = 19,6 г, p_c = 25,2 г, $p_к$ = 30,6 г, t = 1450°.		
	ν_a, имп/мин.	ν_c, имп/мин.	$\nu_к$, имп/мин.	ν_a, имп/мин.	$\nu_к$, имп/мин.	ν_a, имп/мин.	ν_c, имп/мин.	$\nu_к$, имп/мин.	ν_a, имп/мин.	ν_a, имп/мин.	ν_a, имп/мин.	$\nu_к$, имп/мин.	ν_a, имп/мин	ν_c, имп/мин.	$\nu_к$, имп/мин.
0,166	1450	10	0	740	7	2700	13	0	1420	13	844	3	—	—	—
0,333	1410	22	0	720	13	2660	20	0	1400	26	840	6	530	3	0
0,5	1370	35	0	735	20	2650	30	0	1380	37	840	9	530	4	0
0,666	1340	43	2	690	27	2630	40	0	1370	48	820	12	525	5	0
0,834	1300	50	0	670	33	2590	50	4	1350	60	834	16	525	7	0
1,0	1270	60	5	660	40	—	—	—	1340	72	830	19	520	9	3
	$n_{ср}$ = 0,9			$n_{ср}$ = 0,7		$n_{ср}$ = 0,5			$n_{ср}$ = 0,5		$n_{ср}$ = 0,25		$n_{ср}$ = 0,2		

показали, что в ячейках, подобных примененной Бок [13], перемещен за счет диффузии может быть больше, чем перемещение под действи тока. По их расчетам ошибка при пренебрежении диффузией достиг 110%. Кроме этого, по-видимому, основного недостатка методики Бок [1 следует также отметить неточность определения объема, возможное рушение границы при застывании за счет различия температур плавлен верхнего и нижнего электролитов и, наконец, ошибки при визуаль определении расстояния, пройденного ионами под действием тока.

Оценка последнего даже методами радиографирования приводит ин да к существенным погрешностям. Так по величине перемещения «ченых» ионов, определенного Симнад, Янг и Дерги [14] при помощи ав радиограммы с учетом диффузии, можно оценить число переноса жел в расплаве $FeO - SiO_2$, насыщенном SiO_2. Действительно, при про ждении Q ампер-часов переносится Qn/F *г-экв* Fe^{2+}, и меченые ато перемещаются на расстояние l. Обозначая через D диаметр сосуда, d плотность электролита, c — мольную долю FeO и M его молекулярн вес, находим, что сдвигу границы соответствует перемещение

$$\frac{\pi D^2 ldc}{2M} \text{ г-экв железа.}$$

Отсюда число переноса

$$n = \frac{\pi D^2\, ld\, cF}{2QM}.$$

Подставляя данные двух опытов, приводимые авторами, а имен $D = 0{,}63$ *см*, $l = 2{,}5$ *см* и 5,1 *см*, $d = 4$ *г/см*^{3}, $c = 0{,}61$, $Q = 0{,}255$ 0,6 ампер-часов и $M = 72$, получим маловероятные значения чисел пе носа: 5,6 и 4,7. Недостоверность этих данных подтверждается так и тем, что в предыдущей работе в аналогичном устройстве Симнад, Дер и Джоржи [12] показали, что число переноса ионов железа в этом сил кате близко к единице. Кроме того, если, исходя из указанных значен (5,6 и 4,7), ввести исправления в расчет концентрации проводящих ион железа, то вместо маловероятных 17%, найденных авторами, получит вполне приемлемая величина 90%. Причина таких расхождений обусл лена, вероятно, тем, что радиографирование проводилось без устранен промежуточного рассеивающего слоя (алундовая трубка). Это, как изв стно [20—22], искажает результаты, особенно при наличии γ-излучени

Как следует из данных таблицы и рис. 3 (кривая *1*), числа перено кобальта плавно понижаются с ростом концентрации CoO в электролит При 55—60% CoO бо́льшая часть электричества (0,9—0,7) переносит катионами Co^{2+}, а не кремния, что обусловлено значительно меньш подвижностью последнего. По данным Тауэрс и Чилмэн [23] коэффицие диффузии кремния меньше на порядок величины, чем у кальция, а после ний сравним [24] с таковым для железа.

Однако в расплаве, содержащем 70% CoO, число переноса кобаль падает до 0,2. Это обстоятельство вряд ли может быть отнесено за сч возможного небольшого повышения подвижности кремния. Оно вызван главным образом, увеличением доли электронной проводимости. В само деле, по данным работы [25] чистая закись кобальта является полупр водником.

Из сравнения кривых *1* и *2* рис. 3 для чисел переноса катионов кобал та в расплавах $CoO - SiO_2$ и железа в системе $FeO - SiO_2$ видно, ч первая из них расположена ниже второй. Другими словами, снижен величины $n_{Co^{2+}}$ начинается при меньших содержаниях MeO, чем паден $n_{Fe^{2+}}$. Это обстоятельство нельзя объяснить меньшей прочностью орт силиката кобальта, так как согласно диаграммам состояния $CoO - SiO$ [26] и $FeO - SiO_2$ максимумы линий ликвидуса для составов Co_2SiO и Fe_2SiO_4 имеют примерно одинаковую кривизну. Более того, изв

[27], что при взаимодействии хлоридов кобальта и железа с метасиликатом магния обмен (в молях металла на моль энстатита) был в первом случае сильнее (0,098), чем во втором (0,021). Это указывает на несколько большую устойчивость силикатов кобальта.

Так как электропроводность CoO [28—29] меньше, чем у FeO [29], число и подвижность электронов в вюстите больше, чем в закиси кобальта. Электронная проводимость и связанное с ней понижение числа переноса катиона должны были поэтому начаться при меньшем содержании в расплаве закиси железа, а не кобальта, и можно было ожидать, что кривые *1* и *4* расположатся в обратном порядке, чем на рис. 3. Однако большая проводимость CoO связана, по-видимому, с усилением доли ковалентной связи. В пользу этого говорят большая атомная электроотрицательность [30] кобальта, по сравнению с железом (3,38 против [illegible]), и меньшие атомные (6,6 и 7,05) и ионные (1,11 и 1,14) рефракции [31]. Повышенная ковалентность не только снижает подвижность электронов в CoO, но в еще большей мере уменьшает скорости движения катионов [illegible]. Сказанное подтверждается измерениями Картера и Ричардсона [32], согласно которым коэффициенты самодиффузии ионов железа в вюстите:

$$D_{Fe} = 0{,}014\, e^{-30200/RT}\ см^2/сек. \qquad (5)$$

[illegible]ного раз больше такового для кобальта в его закиси:

$$D_{Co} = 0{,}0021\, e^{-34500/RT}\ см^2/сек. \qquad (6)$$

[illegible]лу этого относительная подвижность электронов и доля электронной [illegible]водимости у силикатов кобальта оказывается большей, чем у силикатов [illegible] железа.

Выводы

1. Методом радиоактивных индикаторов показано, что в расплавах [illegible] — SiO_2, содержащих до 60% CoO, перенос электричества относительно [illegible] анионов кислорода осуществляется в основном катионами кобальта, [illegible]е кремния.

2. Экспериментально найденное понижение числа переноса кобальта [illegible]остом концентрации CoO в расплаве оказалось более плавным, чем [illegible]ытах Бок [13], и объяснено повышением доли электронной проводимости.

3. Установлено, что уменьшение числа переноса катиона в расплавленных силикатах кобальта начинается при меньшем содержании MeO, [illegible] в силикатах железа. Это пояснено значительно меньшей подвижностью катионов кобальта по сравнению с ионами железа.

Уральский филиал Академии наук СССР
Институт металлургии
Свердловск

Поступила
17.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Б. Баймаков и С. П. Самусенко, Тр. Ленинград. политехн. ин-та, раздел металлургии, вып. 1, № 1, ОНТИ, Ленинград, 1938.
2. K. E. Schwarz, Z. Elektrochem., **45**, 740, 1939.
3. W. Jost, Diffusion in Solids, Liquids, Gases, Acad. Press, N. Y., 1952, стр. 466.
4. B. R. Sundheim, J. Phys. Chem., **60**, 1381, 1956.
5. B. R. Sundheim, J. Phys. Chem., **61**, 485, 1957.
6. B. W. Frank and L. M. Foster, J. Phys. Chem., **61**, 511, 1957.
7. О. А. Есин, Успехи химии, **26**, 1374, 1957.
8. О. А. Есин и А. К. Кирьянов, Изв. АН СССР, Отд. техн. н., № 12, 27, 1955.
9. В. И. Малкин и Л. А. Шварцман, Докл. АН СССР, **102**, 961, 1955; Физико-химические основы производства стали, Сборник трудов, Изд-во АН СССР, Москва, 1957, стр. 433.
10. В. И. Малкин, С. Ф. Хохлов и Л. А. Шварцман, Докл. АН СССР, **106**, 491, 1956.

11. В. И. Малкин, С. Ф. Хохлов и Л. А. Шварцман, Ж. ф
химии, 31, 2487, 1957.
12. M. T. Simnad, G. Derge and J. George, J. Metals, 6, 1386, 1
13. T. Bååk, Acta chem. scand., 8, 166, 1954.
14. M. T. Simnad, L. Jang and G. Derge, J. Metals, 8, 690, 1956.
15. L. Yang and M. T. Simnad, J. Chem. Phys., 22, 1295, 1955.
16. О. А. Есин и А. К. Кирьянов, Изв. АН СССР, Отд. техн. н., N
20, 1956.
17. В. Д. Мишин и Л. М. Кабанова, Тр. Уральск. политехн. ин-та,
58, 113, 1957.
18. Д. И. Лисовский и Т. П. Кузьмина, Мет. цвет. металлов, Минц
метзолото, Сб. трудов, № 26, 94, 1957.
19. R. Fluharty, Radioisotopes in Industry, Bradford J. (ed.), Rein, Publi
Corp., N. Y., 1953, стр. 191.
20. T. Westermark, Nature, 164, 1086, 1949.
21. A. Kohn, Rev. Metall., 48, 219, 1951.
22. И. С. Куликов, И. А. Попов, Применение радиоакт. изотопов в мет
лургии, Металлургиздат, Москва, 1956.
23. H. Towers and J. Chipman, J. Metals, 9, 769, 1957.
24. О. А. Есин и Е. С. Воронцов, Изв. АН СССР, Отд. техн. н., N
152; 1958; Журн. физ. химии, 21, 2322, 1957.
25. G. Schrag, Metallforschung, 2, 25, 1947.
26. P. Asanti und E. J. Kohlmeyer, Z. anorgan. und allgem. Chem., 2
90, 1951.
27. E. Thilo, Ber., 70, 2267, 1937.
28. Б. М. Гохбер, Ж. эксперим. теор. физ., 7, 1090, 1937.
29. G. Wagner, E. Koch, Z. phys. Chem., 32, 439, 1936.
30. С. С. Бацанов, Ж. физ. химии, 30, 2640, 1956.
31. С. С. Бацанов, Ж. неорган. химии, 3, 241, 1958.
32. R. E. Carter, F. D. Richardson, J. Metals, 6, 1244, 1954.

ELECTROLYTIC TRANSFER IN MOLTEN COBALT SILICATES

O. A. Esin and *G. A. Teterin (Sverdlovsk)*

Summary

With the aid of the radio tracer method it has been shown that in $CoO - SiO_2$ me
containing up to 60% CoO the transfer of electricity with respect to oxygen anions
accomplished mainly by cobalt rather than silicon cations. Experimentally it has be
found that there is a smoother drop in the values of the cobalt transference numbers wit
increasing cobalt concentration than that observed by Bååk. This drop has been e
plained as due to increase in the share of electronic conductivity.

The decrease in value of the cationic transference number in cobalt silicate mel
has been found to begin at a lower MeO content than in the case of iron silicates. Th
is explained by the considerably lower mobility of the cobalt in comparison with the iro
cations.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXIII 1959 № 12

ЕТОД ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА И КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ

ВЛИЯНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА КОНДЕНСАЦИИ МОЛЕКУЛ НА СКОРОСТЬ ОБМЕННОЙ РЕАКЦИИ

В. И. Лозгачев

Інтерес, проявляемый за последнее время к методу изотопного обмена измерения давления насыщенного пара и коэффициентов диффузии D, случаен. Он является единственно удобным методом, позволяющим делять упругость насыщенного пара сплавов, где концентрация комментов во время опыта должна оставаться неизменной. Метод позволяет временно найти и другую не менее важную характеристику металла сплава — коэффициент диффузии. То обстоятельство, что в обмене средственно участвует поверхностный слой определенной толщины енный слой), дает возможность путем решения соответствующих уравний судить о некоторых свойствах поверхности данного тела. Доступть удобных для практических работ радиоактивных изотопов почти элементов периодической системы делает этот метод универсальным. может быть применен практически к исследованию любого вещества нденсированной фазе.

Однако более широкому внедрению данного метода в практику научисследований мешает недостаточное освещение теории этого роса. Опубликованные до сих пор теоретические данные [1—5] явтся недостаточными. Автор ставит своей целью дать по возможности ное и последовательное решение ряда вопросов предлагаемого метода применении его к области низких давлений насыщенного пара (ниже *мм*).

Согласно кинетической теории давление пара определяется числом ров молекул об единицу поверхности стенки в единицу времени. Между лщенным паром и твердой (или жидкой) фазой существует динамическое новесие, когда с поверхности вещества в единицу времени испаряется лько молекул, сколько конденсируется на ней. Если коэффициент денсации α меньше единицы, то кажущаяся скорость испарения $^{-2}$ *сек*$^{-1}$), соответствующая упругости насыщенного пара, будет больше нной скорости испарения данного вещества в вакууме n_0(*см*$^{-2}$*сек*$^{-1}$). зь между ними можно выразить соотношением

$$n_0 = \varkappa n. \qquad (1)$$

меньше коэффициент конденсации, тем больше при данной истинной ости испарения давление насыщенного пара.

Под конденсацией понимается такой переход молекул из газообразной в твердую (или жидкую), при котором сконденсировавшаяся молеа как бы «обезличивается», становится энергетически неразличимой и других молекул поверхности данного тела. При давлениях пара не е 0,1 *мм*, по-видимому, можно считать, что действительная скорость рения вещества не зависит от упругости пара вокруг него. Иными вами, скорость испарения в вакууме та же самая, что и в присутствии

насыщенного пара [6]. Эти положения позволили использовать для оп- деления давления насыщенного пара твердых и жидких тел явление и- топного обмена между газовой и конденсированной фазами данного те.

Предполагается, что исследуемое вещество индифферентно к стен обменной камеры, давление в обменной камере таково, что число сто- новений молекул между собой мало в сравнении с числом ударов о стенку. Молекулы вещества, попадая из газовой фазы на стенку, от- жаются от нее по закону косинусов Кнудсена. При этом они могут от- вать часть своей энергии стенке или отражаться от нее по закону упру шаров. Индифферентностью в этом смысле обладают и те точки поверх сти вещества, на которых не происходит конденсации. Именно чис таких точек определяется коэффициент конденсации. Непосредственно влиянию обмена подвергается некоторый слой на поверхности вещес (обменный слой), состоящий из одного или нескольких моносл (ν — число монослоев), характеризующийся тем, что градиент концент ции изотопа в нем всегда равен нулю. Толщина обменного слоя δ, так как и его плотность ρ', должны быть постоянными для каждого данн вещества при данной температуре и зависят, по-видимому, от кристал ческой структуры.

На основании этих положений нетрудно представить себе простой м ханизм обмена. Если несколько образцов данного вещества различных содержанию в них радиоактивного изотопа поместить на некотором ра стоянии друг от друга в вакуумную камеру, то молекулы, отрывающие от поверхности одного образца с определенной вероятностью Ω, не зав симой от времени, будут переходить в обменный слой другого (предпо гается, что изотопические эффекты отсутствуют). Установится непрер ный обмен частицами, вследствие чего содержание изотопа в обменн слоях или их удельные активности будут изменяться. В силу этого внутренней границе обменных слоев возникнут градиенты концентраци изотопа. Величина и знак их определят диффузионный поток изотопа глубь образца или к его поверхности. Следовательно, процесс в обменн слоях будет складываться из двух явлений: изотопного обмена через г зовую фазу и диффузии в конденсированной фазе, т. е. обмена по друго механизму диффузионной кинетики. За счет этих явлений произойд постепенное выравнивание изотопного состава образцов до их стациона ного состояния. Скорость изменения изотопного состава будет определят ся изменением во времени удельных активностей веществ и будет завис от скоростей реакции изотопного обмена и диффузии, т. е. в конечном сче от скорости испарения n_0, коэффициента самодиффузии в конденсирова ной фазе D, вероятностей перехода Ω и свойств обменного слоя (δ, ρ'

Если система состоит из n образцов различной удельной активнос $\alpha_1(t)$, $\alpha_2(t)$,...,$\alpha_n(t)$, то в общем виде для постоянной температуры мож написать:

$$\begin{aligned} \alpha_1(t) &= f_1[\alpha_1(0), U, n_0, D, \delta, \rho', \Omega, t], \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \alpha_n(t) &= f_n[\alpha_n(0), U, n_0, D, \delta, \rho', \Omega', t], \end{aligned} \quad (2)$$

где t — время, U — стационарная удельная активность данной системы Решение этих уравнений дает возможность по изменению активносте образцов со временем определить давление насыщенного пара, коэфф циент диффузии, а также и другие величины, входящие в эти уравнения

Система уравнений (2) отвечает многостороннему обмену. В зав симости от числа образцов, претерпевших изменения, можно рассматри вать одно-,двухсторонний и т. д. обмены. При этом система уравнени (2) будет состоять соответственно из одного, двух и т. д. уравнений.

Соотношения между скоростью испарения и общим числом молеку в газовой фазе в сосуде при давлениях, где применим рассматриваемый ме

дают основание предположить, что равновесие между паром и конденсированной фазой устанавливается мгновенно, так как среднее расстояние, которое пробегает молекула в секунду, во много раз превосходит линейные размеры сосуда (табл. 1). Поэтому следует исходить из того, что за время установления равновесия заметных изменений в веществе не произойдет.

Таблица 1*

...ние, ...ст.	1000° К			100° К		
	Скорость движения молекул·10^{-4}, *см/сек*	Скорость испарения, $см^{-2}сек^{-1}$	Плотность пара, $см^{-3}$	Скорость движения молекул·10^{-4}, *см/сек*	Скорость испарения, $см^{-2}сек^{-1}$	Плотность пара, $см^{-3}$
2	4,4	10^{18}	10^{14}	1,4	$3,4\cdot10^{18}$	$9,6\cdot10^{14}$
4	4,4	10^{16}	10^{12}	1,4	$3,4\cdot10^{16}$	$9,6\cdot10^{12}$
8	4,4	10^{12}	10^{8}	1,4	$3,4\cdot10^{12}$	$9,6\cdot10^{8}$

* Таблица составлена для молекулярного веса $M = 107,9$ и коэффициента конденсации $\alpha = 1$.

Если в равновесии со своим насыщенным паром находится только один образец, то, как это видно из табл. 1, при интересующих нас давлениях пара, заключающийся в сосуде не слишком большого объема, обновляется мгновенно. Однако можно искусственно подобрать условия опыта, что удельная активность пара над образцом (в области U рис. 1)

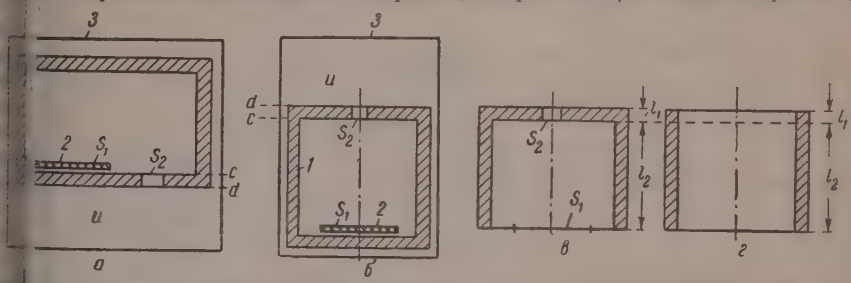


Рис. 1. К выводу коэффициентов перехода молекул из сосудов различной формы в ...ум: *а*, *б* — эффузионные камеры с отверстием, расположенным соответственно в ...кости испарителя и коаксиально с ним, *1* — корпус камеры; *2* — образец, *3* — со... паром удельной активности U; *в* — камера *б* с отверстием в бесконечно тонкой диафрагме на месте образца; *г* — цилиндрическая труба

...т оставаться практически постоянной, в то время как активность ...ства будет со временем изменяться [4, 5], поэтому такая система ...ет иметь практическое значение.

Вероятности перехода. Вероятности перехода молекул из ...ого обменного слоя в другой зависят от формы и размеров сосуда, взаимного расположения образцов относительно друг друга и от коэффициентов конденсации молекул в данном обменном слое.

Исследуем вариант, когда в атмосфере насыщенного пара с постоянной удельной активностью находится эффузионная камера Кнудсена, на которой помещен круглый плоский образец площадью s_1. Площадь сечения отверстия камеры s_2, сопротивление отверстия характеризуется величиной K (рис. 1, *а*, *б*).

Определим установившуюся скорость, с которой вытекает газ из отверстия камеры в вакууме. Для этого проследим процесс установления регулярного режима течения газа.

Обозначим через $W_1(W_2)$ вероятность того, что молекула, покидающая по закону косинусов поверхность $s_1(s_2)$, обязательно попадет на поверх-

ность $s_2(s_1)$. На своем пути она может ударяться многократно о стен сосуда, но не может, однако, возвращаться обратно на поверхность исп рителя. Вероятности W_1 и W_2 являются интегральными или усредненн ми по всей площади испарителя и зависят только от геометрических фа торов. Так как все молекулы, испаряющиеся с поверхности образца, рав ценны, то достаточно определить наращивание во времени плотнос падения молекул на стенку сосуда, обусловленное только одной молек лой. Общий эффект тогда найдется как сумма эффектов всех молекул.

Для молекулы, покидающей поверхность s_1, есть две возможнос вернуться обратно: или в результате отражений от стенок камеры, мин отверстие с вероятностью $1-W_1$, или в результате отражения от стен отверстия s_2. Аналогично молекула, пересекающая нижний срез C отверст в направлении к s_1, может вернуться обратно к s_2 или после отражен от стенок камеры (вероятность возврата равна $1-W_2$) или, отрази шись, не претерпев конденсации, от поверхности s_1. При этом мы д пускаем, что распределение молекул по направлениям в плоскости C выходе из отверстия соответствует закону косинусов, в противном случ величина W_2 должна учитывать особенности, отличающие отверстие плоского испарителя.

Возрастание плотности падения молекул удобно проследить по о дельным, равномерно следующим друг за другом циклам, взяв за осно постоянную, не зависящую от окружающего давления истинную скорос испарения. Продолжительность цикла определяется временем, в течен которого молекула пробегает путь от испарителя до стенок сосуда и о ратно. Для одной молекулы данный процесс описывается табл. 2

Таблица 2

Цикл	Общий поток молекул, 1/сек					
	от испарителя s_1	к площади s_2		от площади s_2 (в результате отражения от стенок отверстия) B_i	к испарителю s_1	
		от поверхности s_1	от стенок камеры		от стенок отверстия	от стен камер
1	1	W_1	0	$W_1(1-K)$	B_1W_2	$1-W$
2	$1+A_1(1-\alpha)$	$[1+A_1(1-\alpha)]W_1$	$B_1(1-W_2)$	$\{[1+A_1(1-\alpha)]W_1+B_1\times\times(1-W_2)\}(1-K)$	B_2W_2	$[1+A_1(1-\times(1-W$
n	$1+A_{n-1}(1-\alpha)$	$[1+A_{n-1}\times\times(1-\alpha)]W_1$	$B_{n-1}(1-W_2)$	$\{[1+A_{n-1}(1-\alpha)]W_1+B_{n-1}\times\times(1-W_2)\}(1-K)$	B_nW_2	$[1+A_{n-\times(1-\alpha)]1-$

Функции A_n и B_n представляют бесконечно убывающие ряды. В пределе при $n=\infty$ связывающие их реккурентные формулы превращаются в систему двух уравнений:

$$A=[1+A(1-\alpha)](1-W_1)+BW_2,$$

$$B=\{[1+A(1-\alpha)]W_1+B(1-W_2)\}(1-K).$$

Отсюда находим

$$A=\frac{K-K(W_1+W_2)+W_2}{Z}; \tag{3}$$

$$B=\frac{W_1(1-K)}{Z}, \tag{4}$$

где для краткости обозначено $Z=K\alpha+KW_1(1-\alpha)+\alpha W_2(1-K)$.

Подставив в соответствующие выражения потоков значения A и B согласно (3) и (4) и умножив результат на число $n_0 s_1$, получим искомые формулы потоков. Выражение суммарного потока с единицы поверхности имеет вид (табл. 2):

$$n' = n_0 \frac{K + W_2 (1 - K)}{Z}. \tag{5}$$

Число молекул, падающих на единицу площади отверстия s_2 со стороны образца, равно

$$n_1^0 = n_0 \frac{s_1}{s_2} \frac{W_1}{Z}. \tag{6}$$

Введем обозначение

$$\omega_1 = \frac{W_1 K}{Z}, \tag{7}$$

есть вероятность перехода испарившейся частицы с образца s_1 в объем U. Установившаяся скорость истечения газа из отверстия эффузионной камеры, имеющего проходимость* K, в вакуум равна величине ω_1.

Обратный поток с поверхности s_2 представляется выражением (табл. 2)

$$n_0 s_1 \frac{W_1 (1 - K)}{Z}. \tag{8}$$

Обратный поток на поверхность s_1 равен

$$n_0 s_1 \frac{K - K (W_1 + W_2) + W_2}{Z}. \tag{9}$$

Положив в (6) $K = 0$ (отверстие камеры закрыто) найдем

$$n_1^0 = \frac{n_0 s_1 W_1}{\alpha s_2 W_2}. \tag{10}$$

Так как обменная камера равномерно заполнена молекулами, то потоки во взаимообратных направлениях равны друг другу как в окружающую камеру объеме U, так и непосредственно над образцом. Поэтому в случае равновесного пара можно написать

$$W_1 s_1 = W_2 s_2. \tag{11}$$

При этом согласно (1) из формулы (10) находим $n_1^0 = n$. Величина отвечает нормальной плотности падения молекул, соответствующей упругости насыщенного пара данного вещества при данном коэффициенте конденсации, которая неизбежно установится в сосуде, если выход пара наружу будет прекращен.

Найдем теперь выражение вероятности перехода молекул из облака насыщенного пара U в обменный слой образца s_1 (рис. 1, *а*, *б*). Предположим, что образец не испаряется. Так как часть молекул отражается от поверхности s_1 ($\alpha \neq 1$), то последняя равносильна отверстию площади s_1, на которое как бы натянута сетка с числом ячеек, соответствующим площадкам, где происходит конденсация. Отражение молекул от узлов сетки подчиняется закону косинусов. При установившемся режиме газ будет входить в камеру через отверстие, а выходить сквозь сетку с постоянной скоростью. В сосуде установится определенный перепад давления газа. Этот перепад можно найти путем, аналогичным предыдущему случаю. Однако, в силу того, что коэффициент K в сущности ничем не отличается

---

* Под проходимостью следует понимать вероятность прохождения молекул через отверстие камеры.

от коэффициента конденсации α (они отличаются лишь по численно значению), мы можем все интересующие нас в данном случае выводы по чить формально из найденных выше формул для течения газа из каме в область U путем одновременной перестановки местами букв K и W_1 и W_2 и соответственно s_1 и s_2.

Так как начальное число молекул, пересекающих в секунду нижн сечение отверстия, равно nKs_2, то соответствующие единичные эффекты с дует умножить на величину nKs_2. Таким образом суммарный поток чер единицу площади отверстия внутрь камеры согласно (5) будет равен

$$n'' = Kn\frac{\alpha + W_1(1-\alpha)}{Z}. \qquad (1$$

Выражение Z, как легко видеть, инвариантно к вышеуказанной перест новке. Аналогично находим число молекул, падающих на единицу пл щади образца s_1 в секунду. Из выражения (6) имеем

$$n_2^0 = n\frac{s_2}{s_1}\frac{KW_2}{Z}. \qquad (13$$

Введем обозначение

$$\omega_2 = \frac{KW_2}{Z}, \qquad (14$$

ω_2 есть приведенная к истинной скорости испарения вероятность перехо да молекул из области насыщенного пара U в обменный слой s_1. Уста новившаяся скорость течения газа из области U через отверстие эффузи онной камеры и далее сквозь сетку равна величине $n_0 s_2 \omega_2$ (сек$^{-1}$).

Согласно (8), находим обратный поток с образца s_1

$$ns_2K\frac{W_2(1-\alpha)}{Z}. \qquad (15)$$

Число молекул, попадающих обратно в отверстие s_2, согласно (9), равно

$$ns_2K\frac{\alpha - \alpha(W_1+W_2)+W_1}{Z}. \qquad (16)$$

Если выполняются условия, при которых можно пренебречь столкновением молекул между собой, то регулярные режимы течения газа от образца s_1 наружу, и наоборот, из области U внутрь камеры устанавливаются независимо друг от друга. Поэтому при перенесении камеры из вакуума в атмосферу насыщенного пара произойдет сложение двух противоположно направленных потоков. При установившемся равновесии их сумма бу-

Таблица 3

Плоскость	Вид потока	$p\downarrow$	$p\uparrow$	Перепад давления $\Delta p = p\downarrow - p\uparrow$
s_1	I	$1-\frac{W_1K}{Z}$	$\frac{K\alpha + W_2\alpha(1-K)}{Z}$	$\frac{K\alpha W_1}{Z}$
	II	$\frac{W_1K}{Z}$	$\frac{KW_1(1-\alpha)}{Z}$	
c	I	$\frac{W_2\alpha(1-K)}{Z}$	$\frac{W_2\alpha}{Z}$	$\frac{K\alpha W_2}{Z}$
	II	$\frac{K\alpha + KW_1(1-\alpha)}{Z}$	$1-\frac{\alpha W_2}{Z}$	
d	I	0	$\frac{K\alpha W_2}{Z}$	$\frac{K\alpha W_2}{Z}$
	II	1	$1-\frac{K\alpha W_2}{Z}$	

авна сумме потоков, найденных для каждого процесса в отдельности. бл. 3 приведены значения давлений в соответствующих плоскостях ьно при течении газа от образца s_1 в вакуум (I) и из области U через ру сквозь воображаемую сетку (II) в направлениях сверху вниз и снизу вверх ($p\uparrow$). Давление насыщенного пара принято за единицу. з таблицы видно, что сумма давлений I и II в данной плоскости для ого направления равна единице, так как при равновесии в любой

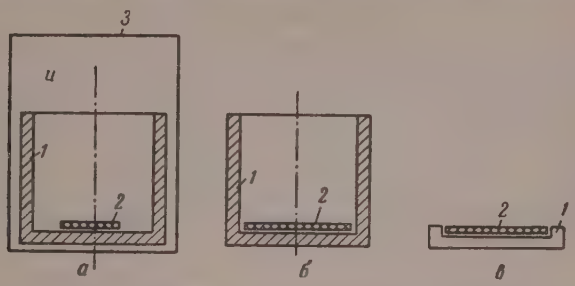


Рис. 2. Виды обменных камер при одностороннем обмене: *1* — корпус камеры; *2* — образец; *3* — сосуд, заполненный насыщенным паром данного вещества с неизменной удельной активностью

е сосуда устанавливается общее давление, равное давлению насыщен- пара. Из таблицы видно также, что перепады давления в каждой кости для обоих потоков равны между собой. Это означает, что пе- вещества из одной фазы в другую происходит в соответствии с за- м сохранения массы этих фаз, который в условиях равновесия должен лняться независимо от геометрических параметров сосуда, поэтому аточно знать только один коэффициент перехода, второй найдется ормуле:

$$\omega_1 s_1 = \omega_2 s_2, \tag{17}$$

ющейся следствием этого закона. Формула (17) не будет выполняться, температуры фаз различны.

оложив в формулах (7) и (14) $K = 1$, получим соответствующие вы- ения для сосудов с бесконечно тонкой диафрагмой (рис. 2, *а*) или со- без диафрагмы (рис. 2, *б*)

$$\omega_1 = \frac{W_1}{\alpha + W_1(1-\alpha)}; \tag{18}$$

$$\omega_2 = \frac{W_2}{\alpha + W_1(1-\alpha)}, \tag{19}$$

и $K = W_1 = 1$ — случай непосредственного контакта исследуемого ества с паром постоянной удельной активности U (рис. 2,*в*)

$$\omega_1 = \omega_2 = 1.$$

По определению вероятность W_1 можно заменить некоторой обобщен- вероятностью P попадания молекулы от испарителя любой формы на торую произвольную поверхность с тем ограничением, что молекула ути к цели не может вернуться обратно к испарителю. При этом из получим обобщенную формулу учета влияния коэффициента конден- ии:

$$\Omega(\alpha) = \frac{P}{\alpha + P(1-\alpha)}, \tag{20}$$

$P = \Omega$ (1). Формула справедлива для сосудов с одним или несколькими отверстиями произвольной формы.

Выражение (20), в частности, может быть использовано для опреде-
ния массы газа, выходящего в единицу времени из цилиндрической тру
с внутренней испаряющейся поверхностью (рис. 1, *г*). Образцы подоби
типа часто применяются при определении упругости пара методом Ла-
мюра с высокочастотным нагревом.

При $\alpha = 1$ из (7) находим

$$P = \omega_1(1) = \frac{W_1 K}{K + W_2(1 - K)}. \quad (\ldots$$

Если теперь подставить это выражение в формулу (20), то получим иск
ную формулу. Выражение (21), в свою очередь, является общей формул
проходимости разреженным газом системы двух сосудов. Одна из так
систем изображена на рис. 1, *е*. Входное отверстие s_1 трубы сделано в бес
нечно тонкой диафрагме, а отверстие s_2 представляет собой трубку длиной

Укажем на одно следствие из формулы (21). Так как при выводе формулы
никаких ограничений на размеры сосуда не накладывалось, то, приняв $s_1 = s_2 =$
получим гладкий цилиндр длиной $l_1 = l_2$ (рис. 1, *г*). При этом, очевидно, справед
вы равенства

$$W_1 = W_2 = W(l_1); \quad K = W(l_2); \quad \omega_1 = W(l_1 + l_2),$$

где $W(l)$ — коэффициент Клаузинга. В этом случае вместо (21) будем иметь

$$W(l_1 + l_2) = \frac{W(l_1)\,W(l_2)}{W(l_1) + W(l_2) - W(l_1)\,W(l_2)}.$$

Положив здесь $l_1 = l_2 = l$, найдем

$$W(l) = \frac{1}{1 + \frac{1}{W(2l)}}. \quad (2$$

Формула (22) предполагает, что распределение молекул по направлениям на выхо
из трубы подчиняется закону косинусов. В табл. 4 дается сравнение результатов, в
численных по формуле (22), с табличными для ряда значений длины (радиус трубы пр
нят за единицу). Как видно из таблиц
наименьшее расхождение падает на кор
кие и длинные трубки. Поэтому мож
предположить, что в случае коротких
длинных трубок распределение молекул
направлениям в плоскости отверстия труб
такое же, как и на поверхности плоско
испарителя, подчиняющегося закону к
синусов.

Таблица 4

l	$W(l)$	
	Вычисл. по формуле (22)	Табличные
0,1	0,952	0,952
0,5	0,803	0,801
1	0,677	0,672
1,5	0,592	0,681
5	0,328	0,315
10	0,203	0,197

Вероятности перехода ω_1 и ω_2
формулах (7) и (14) действительны
случае одностороннего обмена. Дл
получения соответствующих выраж
ний и при двухстороннем обмен
в замкнутом сосуде (рис. 3) дост
точно в формулах (7) и (14) положить $K = \alpha$, поскольку отверстие кам
ры, имеющее проходимость K, в силу принятого допущения равноцен
плоскому испарителю в сечении C площадью s_2 с коэффициентом конде
сации $\alpha = K$. Таким образом, вероятности перехода при дву
стороннем обмене для сосудов и испарителей произвольной формы нах
дим в виде:

$$\omega_1 = \frac{W_1}{\alpha + (W_1 + W_2)(1 - \alpha)}, \quad \omega_2 = \frac{W_2}{\alpha + (W_1 + W_2)(1 - \alpha)}, \quad (2$$

где вероятность W_2 определяется уже однозначно.

Аналогично предыдущему найдем зависимость величины потока мол
кул от коэффициентов конденсации q_1 и q_2 между дисками I и II с площ
дями s_1 и s_2 соответственно в вакууме (рис. 4). Пусть диск I будет испар
телем, а диск II — коллектором. При отсутствии коллектора с испарител
будет переходить в вакуум $n_0 s_1$ молекул в секунду. Поднесем тепер

парителю диск-коллектор. Через некоторое время в этой системе уста-
тся равновесие, при котором общее число молекул, покидающих по-
ность I, будет больше первоначального, так как часть молекул, отра-
лись от коллектора, может снова вернуться к испарителю. На-
ивание потока для одной молекулы представляется табл. 5.

Таблица 5

Общий поток молекул, 1/сек			
от испарителя	к коллектору	от коллектора	к испарителю
$1 = A_1$	A_1P_1	$A_1P_1(1-q_2)$	$A_1P_1(1-q_2)P_2$
$1+A_1P_1(1-q_2)P_2(1-q_1)=A_2$	A_2P_1	$A_2P_1(1-q_2)$	$A_2P_1(1-q_2)P_2$
. . . . .	. . . .	. . . . .	. . . . .
$1+A_{n-1}P_1P_2(1-q_1)(1-q_2)=A_n$	A_nP_1	$A_nP_1(1-q_2)$	$A_nP_1(1-q_2)P_2$

десь P_1 — интегральная, усредненная по всему диску вероятность пря-
о попадания молекул I в диск II, P_2 — аналогичная вероятность
коллектора.

При $n = \infty$ рекуррентная формула A_n переходит в уравнение с одним
известным, решение которого имеет вид: $A_n = 1/1 - P_1P_2(1-q_1)(1-q_2)$.
довательно, вероятность перехода молекул от испарителя I на кол-
тор II равна

$$\overline{\omega}_1 = \frac{P_1 q_2}{1 - P_1 P_2 (1-q_1)(1-q_2)}. \tag{24}$$

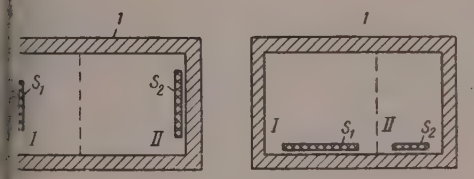


Рис. 3

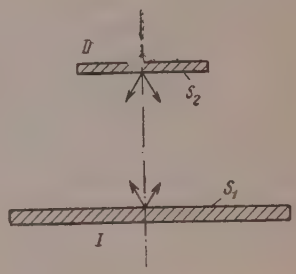


Рис. 4

. 3. Случаи расположения образцов при двухстороннем обмене в замкнутом сосуде: 1 — корпус обменной камеры; I — образец-донор; II — образец-акцептор

. 4 Двухсторонний обмен в вакууме: I — диск с площадью s_1; II — коаксиальный диск с площадью s_2

я обратного перехода получаем

$$\overline{\omega}_2 = \frac{P_2 q_1}{1 - P_1 P_2 (1-q_1)(1-q_2)}. \tag{25}$$

)**Взаимодействие обменных слоев.** Приняв удель-
ю активность вещества в конденсированной и газовой фазах одинако-
й, определим ее как отношение числа активных молекул к общему числу
лекул в данной фазе. По определению имеем

$$\alpha = \frac{N^*}{N_s \nu} = \frac{n_0^*}{n_0}, \quad U = \frac{n^*}{n}, \tag{26}$$

е $N_s\nu$, N^* — соответственно общее число и число активных молекул
единице площади обменного слоя; n^*, n_0^* — числа активных молекул,

соответственно падающих на единицу поверхности и истинно испаря щихся с единицы поверхности в единицу времени; U — стационари удельная активность. В дальнейшем индексы 1 и 2 относятся к образц соответственно I и II при двухстороннем обмене.

Найдем изменение числа активных молекул в обменном слое со вр менем при одностороннем обмене (рис. 1, *а*, *б* и 2). Согласно (7) и (26) с менный слой теряет за $dt\, n_0 s_1 \omega_1 \alpha dt$ активных молекул, в то же время в сп. закона сохранения фаз получает $n_0 s_1 \omega_1 U dt$ активных молекул из обл сти U. Следовательно, для единицы площади обменного слоя можно н писать

$$dN^* = n_0\, \omega_1\, (U - \alpha)\, dt. \qquad (2$$

В наше рассмотрение не входит в данном случае диффузионный пото молекул в глубь образца.

Переходя к удельной активности согласно (26), получаем из (27) дф ференциальное уравнение:

$$\frac{d\alpha\,(t)}{dt} = \frac{n_0 \omega_1}{N_s\, \nu}\, (U - \alpha),$$

имеющее при условиях $\alpha(\infty) = U$, $\alpha(0) = \alpha(0)$ своим решением выраж ние

$$\alpha = U + (\alpha\,(0) - U)\, e^{-\frac{n_0 \omega_1}{N_s \nu}\, t}, \qquad (28$$

экспоненциальный множитель ω_1 назовем коэффициентом перехода. В данном случае он совпадает с вероятностью перехода и определяется формулой (7).

Рациональными здесь являются два случая: 1) $U = 0$, $\alpha(0) \neq 0$, тогда исследуемое вещество будет донором с начальной удельной активностью $\alpha(0)$; 2) $U \neq 0$, $\alpha(0) = 0$, тогда исследуемое вещество будет акцептором с начальной удельной активностью, равной нулю. Решение (28) действительно для любой формы обменной камеры при соответствующем значении коэффициента перехода.

При двухстороннем обмене в замкнутом сосуде любой формы изменение числа активных молекул в слоях I и II (рис. 3) за время dt согласно (23) (17) и (26) для единицы площади образцов можно представить соотношениями:

$$dN_1^* = n_0 \omega_1\, (\alpha_2 - \alpha_1)\, dt, \;\; dN_2^* = n_0 \omega_2\, (\alpha_1 - \alpha_2)\, dt. \qquad (29)$$

Им соответствует согласно (26) система совместных обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\frac{d\alpha_1}{dt} = \frac{n_0 \omega_1}{N_s \nu}\, (\alpha_2 - \alpha_1); \qquad \frac{d\alpha_2}{dt} = \frac{n_0 \omega_2}{N_s \nu}\, (\alpha_1 - \alpha_2). \qquad (30)$$

Умножив (30) соответственно на s_1 и s_2, убеждаемся, что $s_1 d\alpha_1 = - s_2 d\alpha_2$. Отсюда находим

$$\alpha_1 s_1 + \alpha_2 s_2 = \text{const}.$$

Положив

$$\alpha_1\,(0) = \alpha_1\,(0), \;\; \alpha_2\,(0) = \alpha_2\,(0), \;\; \alpha_1\,(\infty) = \alpha_2\,(\infty) = U, \qquad (31)$$

найдем

$$U\,(s_1 + s_2) = \alpha_1\,(0)\, s_1 + \alpha_2\,(0)\, s_2 = \text{const};$$

следовательно,

$$\frac{\alpha_1\,(t)\, s_1 + \alpha_2\,(t)\, s_2}{s_1 + s_2} = U, \qquad (32)$$

т. е. среднее значение удельной активности насыщенного пара в камере не зависит от времени и равно удельной активности данной системы в стационарном состоянии.

Решение системы уравнений (30) при условиях (31) имеет вид:

$$\alpha_i(t) = U + (\alpha_i(0) - U)\exp\left[-\frac{n_0}{N_s\nu}\Omega(\alpha)t\right], \tag{33}$$

где коэффициент перехода определяется из (23) по формуле $\Omega(\alpha) = \omega_1 + \omega_2$ или из (20) при $P = W_1 + W_2$; $i = 1,2$.

Таким образом вид уравнения взаимодействия обменных слоев при переходе от одностороннего к двухстороннему обмену не изменяется.

К выражениям вероятности (23) можно прийти, рассматривая взаимодействие обменных слоев с паром над ними. Изменение активности на границе поверхности образцов в данном случае выразится так:

$$dN_1^* = n_0(\alpha^* - \alpha_1)\,df,\ dN_2^* = n_0(\alpha^0 - \alpha_2)dt; \tag{29'}$$

где $\omega_1 = \omega_2 = 1$, α^* и α_0 — активности пара над донором и акцептором. Величины α^* и α^0 связаны уравнениями:

$$s_1\alpha^* = n_0 s_2\alpha_2 W_2 + (n - n_0)\,s_2\alpha^0 W_2 + [n_0 s_1\alpha_1 + (n - n_0)s_1\alpha^*]\ (1 - W_1),$$
$$s_2\alpha^0 = n_0 s_1\alpha_1 W_1 + (n - n_0)\,s_1 W_1\alpha^* + [n_0 s_2\alpha_2 + (n - n_0)s_2\alpha^0]\ (1 - W_2).$$

С помощью соотношений (1) и (11) отсюда получаются решения, подстановка которых в (29′) приводит к (29) и, следовательно, к (23).

Если толщина обменных слоев различна (в случае жидкостей), то за изменения числа радиоактивных атомов в слоях ν_1 и ν_2 за dt остаются верными соотношения (29). Переходя к удельным активностям, согласно (26), и вводя толщину $\delta = N_s\nu/\bar{n}$, получим из (29) систему совместных уравнений:

$$\frac{d\alpha_1}{dt} = \frac{n_0\omega_1}{\delta_1\bar{n}}(\alpha_2 - \alpha_1),\ \frac{d\alpha_2}{dt} = \frac{n_0\omega_2}{\delta_2\bar{n}}(\alpha_1 - \alpha_2),$$

$\bar{n}$ — число молекул в единице объема конденсированной фазы. Решение этой системы при условиях (31) получается в виде:

$$\alpha_i(t) = U + (\alpha_i(0) - U)\exp\left[-\frac{n_0}{\bar{n}}\left(\frac{\omega_1}{\delta_1} + \frac{\omega_2}{\delta_2}\right)t\right]. \tag{34}$$

Аналогично (32) находим выражение стационарной удельной активности

$$U = \frac{\alpha_1(t)\,s_1\delta_1 + \alpha_2(t)\,s_2\delta_2}{s_1\delta_1 + s_2\delta_2}.$$

Для коаксиально расположенных образцов в вакууме (рис. 4) в общем случае имеем

$$s_1 dN_1^* = [n_2 s_2\bar{\omega}_2\alpha_2 - n_1 s_1\,(1 - P_1\,(1 - q_2)\,\bar{\omega}_2)\,\alpha_1]\,dt,$$
$$s_2 dN_2^* = [n_1 s_1\bar{\omega}_1\alpha_1 - n_2 s_2\,(1 - P_2(1 - q_1)\,\bar{\omega}_1)\,\alpha_2]\,dt,$$

где n_1 и n_2 — скорости испарения дисков I и II (см. табл. 4).

Считая ν_1 и ν_2 постоянными, получим систему уравнений:

$$\frac{d\alpha_1(t)}{dt} = \frac{1}{N_s\nu_1 s_1}[n_2 s_2\bar{\omega}_2\alpha_2 - n_1 s_1\,(1 - \bar{\omega}_2 P_1\,(1 - q_2))\,\alpha_1], \tag{35}$$
$$\frac{d\alpha_2(t)}{dt} = \frac{1}{N_s\nu_2 s_2}[n_1 s_1\bar{\omega}_1\alpha_1 - n_2 s_2\,(1 - \bar{\omega}_1 P_2\,(1 - q_1))\,\alpha_2].$$

Ограничимся двумя случаями: 1) температура акцептора низка ($n_2 = 0$); 2) температура дисков равной площади одинакова. При $n_2 = 0$ из (35) находим

$$\alpha_2(t) = \alpha_2(0) - K\frac{\nu_1 s_1}{\nu_2 s_2}(\alpha_1(t) - \alpha_1(0)), \tag{36}$$

где

$$\alpha_1(t) = \alpha_1(0)\,e^{-\frac{n_1\bar{\omega}_1}{N_s\nu_1 K}t},\ K = \frac{\bar{\omega}_1}{1 - \bar{\omega}_2 P_1\,(1 - q_2)}.$$

Если t мало и $\alpha_2(0) = 0$, то $\alpha_2(t) = \frac{n_1 s_1}{N_s\nu_2 s_2}\bar{\omega}_1 t$, т. е. в начальной стадии

активность акцептора не зависит от толщины обменного слоя нора.

При $n_1 = n_2 = n_0$ и $s_1 = s_2 = s$, когда $\nu_1 = \nu_2 = \nu$, $q_1 = q_2 = q$ и $P_1 = P_2 =$ для начальных условий $\alpha_1(0) = \alpha_1(0) = \alpha_2(0)$ решение (35) имеет ви

$$\alpha_i(t) = \frac{\alpha_1(0) + \alpha_2(0)}{2} e^{-m_1 \frac{n_0}{N_s \nu} t} + (-1)^{i+1} \frac{\alpha_1(0) - \alpha_2(0)}{2} e^{-m_2 \frac{n_0}{N_s \nu} t},$$

где $m_1 = \frac{1-P}{1-P(1-q)}$, $m_2 = \frac{1+P}{1+P(1-q)}$, $i = 1,2$.

Вероятности перехода (20) или (23) являются константами скорос обменной реакции.

Из (23) имеем при $W_1 + W_2 < 1$, $\partial\omega_1/\partial\alpha < 0$, т. е. с увеличением коэ фициента конденсации вероятность перехода и, следовательно, скорос обмена уменьшаются. Этот, на первый взгляд, парадоксальный выв объясняется тем, что по мере увеличения α уменьшается упругость нас щенного пара и, следовательно, число ударов молекул о единицу повер ности другого образца, что при определенной геометрии сосуда сказ вается на результате сильнее, чем простое увеличение коэффициен конденсации. Отсюда находим условие, при котором α не влияет на ск рость обмена: $W_1 + W_2 = 1$.

Вывод формул вероятностей W_1, W_2, а также P_1 и P_2 будет опублик ван позже.

Выводы

В зависимости от геометрических факторов и коэффициентов конде сации найдены формулы вероятностей перехода молекул от одного образ к другому в замкнутом сосуде и в вакууме. Показано, что при определе ных геометрических условиях скорость изотопного обмена через газову фазу не зависит от коэффициента конденсации.

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья

Поступила 18.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Ан. Н. Несмеянов, В. И. Лозгачев, Н. Ф. Лебедев, Докл. АН СССР, новая серия, **102**, 307, 1955.
2. Ан. Н. Несмеянов, Н. Ф. Лебедев, В. И. Лозгачев Э. Г. Чудинов, Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энер гии (Отд. техн. наук), 79, 1955.
3. А. А. Жуховицкий, Сессия АН СССР по мирному использованию атомно энергии (Отд. техн. наук), 101, 1955.
4. Н. Т. Гудцов, Л. И. Иванов, М. П. Матвеева, Вестн. АН СССР № 3, 1955.
5. Л. И. Иванов, И. С. Куликов, М. П. Матвеева, Изв. АН СССР Отд. техн. наук, № 8, 1955.
6. B. I. Langmuir, Phys. Rev., **2**, 329, 1913.
7. P. Clausing, Ann. d. Physik, **12**, 961, 1932.

ISOTOPIC EXCHANGE METHOD FOR MEASURING SATURATED VAPOR PRESSURE AND DIFFUSION COEFFICIENTS

I. THE EFFECT OF THE MOLECULAR CONDENSATION COEFFICIENTS ON THE RATE OF TH EXCHANGE REACTION

V. I. Lozgachev (Moscow)

Summary

Formulas have been obtained for the probability of transition of the molecules fro one specimen to another in a closed vessel or in vacuum as a function of geometric factor and condensation coefficients. It has been shown that under certain geometric condition the rate of isotopic exchange through a gaseous phase is independent of the coefficient c condensation.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXIII 1959 № 12

СВЕТОРАССЕЯНИЕ И ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ ФРАКЦИЙ ПОЛИФЕНИЛМЕТАКРИЛАМИДА В АЦЕТОНЕ

В. Н. Цветков и В. Г. Алдошин

ранее опубликованных работах методом светорассеяния и вискози-
ии исследовались растворы фракций полиметилметакрилата [1] и
-*п-трет*-бутилфенилметакрилата [2] в ацетоне с целью выяснения
симости размеров молекул от величины и строения боковой группы
метакриловой цепи.

анная работа является продолжением этого ряда исследований. Ис-
ованный полифенилметакриламид отличается от ранее изученных об-
ов строением и величиной боковой группы.

Экспериментальная часть

интез и полимеризация образца производились М. Н. Савицкой *.
Фракционирование полимера велось дробным осаждением метанолом
аствров полифенилметакриламида в ацетоне. Полученные фракции
лись до постоянного веса под вакуумом при 40—50°, что исключало
ожность термодеструкции. Для измерений были использованы во-
фракций с диапазоном молекулярных весов от $3{,}2 \cdot 10^6$ до $0{,}1 \cdot 10^6$.

Характеристические вязкости фракций измерялись в вискозиметре
зальда с градиентом скорости для растворителя ацетона 2000 $сек^{-1}$.
циального исследования зависимости вязкости от скорости сдвига мы
роводили, так как ориентировочные опыты показали, что для иссле-
ых фракций эта зависимость оказалась незначительной. График
ісимости η_{sp}/c от c для всех восьми фракций представлен на рис. 1.

змерение светорассеяния производилось на визуальной установке с использовани-
отометра Пульфриха. Прибор позволял измерять рассеяние под углом 90° и опре-
ть отношение интенсивностей под углами 45° и 135° к первичному пучку.
сточником света служила ртутная лампа СВДШ-250, из спектра которой при по-
фильтра выделялась линия 5460 Å. Для увеличения светосилы в нашем приборе
льзовался сходящийся пучок, с апертурой ~8°.
тобы избежать поправки на показатель преломления [3] измеряемого раствора,
рая в нашем случае трудно поддается всестороннему учету, в качестве эталона
спользовали раствор низкомолекулярного полистирола в бутаноне, показатель
омления которого близок к показателю преломления ацетона.
тандартизация производилась следующим образом: приготовлялся раствор одной
фракций полифенилметакриламида в ацетоне, снималась концентрационная зави-
сть рассеяния на поляризационном нефелометре [1] и на нашем приборе — совме-
е кривых давало надежное значение рассеяния эталона при данной геометрии
ора. Все измерения абсолютного рассеяния производились с использованием зна-
я рассеяния для бензола, принятого $R = 16{,}4 \cdot 10^{-6}$ $см^{-1}$ [3].
аствры очищались от пыли центрифугированием при 6000 g в течение 40 мин.
жанах с центробежным клапаном.
инкремент показателя преломления полифенилметакриламида в ацетоне был из-
і на рефрактометре ИРФ-23 с использованием дифференциальной кюветы и для
5460 Å оказался равным 0,234.
обработка экспериментальных результатов производилась согласно [1]. Степень де-
ризации рассеянного света измерялась при помощи призмы Волластона [4] для
фракций и оказалась, соответственно, равной $9{,}1 \cdot 10^{-3}$ и $10{,}2 \cdot 10^{-3}$. Ввиду ее ма-
наличие анизотропной компоненты в рассеянии, даваемом раствором, в дальней-
не учитывалось.

* Авторы пользуются случаем выразить благодарность проф. М. М. Котону и
М. Савицкой, любезно предоставившим образец для исследования.

Зависимости H_c/R''_{90} от c представлены на рис. 2. Основные моле лярные характеристики для восьми фракций полифенилметакрилам в ацетоне приведены в таблице.

Основные молекулярные характеристики фракций полифенилметакриламида в ацетоне

Фракция	$\overline{M}_w \cdot 10^{-6}$	$[\eta]$	h_η, Å	h_η/h_f	$A_2 \cdot 10^4$	$K'' \cdot 10^2$
1	3,2	1,76	1410	3,3	3,2	0,42
2	1,1	0,93	810	3,2	3,6	0,50
3	0,74	0,74	650	3,1	4,1	0,53
4	0,58	0,62	570	3,1	4,1	0,42
5	0,37	0,42	430	3,0	3,9	0,55
6	0,28	0,38	390	3,0	4,1	0,65
7	0,19	0,26	290	2,8	4,1	0,65
8	0,10	0,16	210	2,7	4,1	0,73

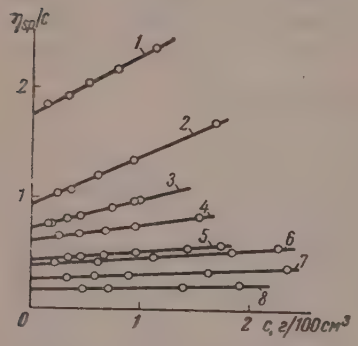


Рис. 1. Зависимость η_{sp}/c от c для фракций полифенилметакриламида в ацетоне

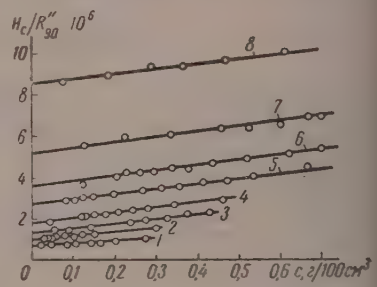


Рис. 2. Зависимость H_c/R''_{90} от c для фракций полифенилметакриламида в ацетоне

В связи с тем, что только одна первая из восьми фракций имела асим метрию рассеяния, сравнение образцов велось по вязкостным размера подсчитанным по формуле Флори [5]:

$$(h_\eta)^3 = \frac{\overline{M}_w\,[\eta]}{\Phi},$$

причем константа Ф для всех полимеров принималась $2{,}1 \cdot 10^{21}$. Вязкостн размеры поли-*н-трет*-бутилфенилметакрилата, полифенилметакрилами и полиметилметакрилата в ацетоне в зависимости от степени полимери ции, полученные при 20°, изображены на рис. 3.

Из графика видно, что увеличение боковой группы эфира метакрилов кислоты приводит к увеличению размеров молекул соответствующе полимера, при заданной степени полимеризации.

В таблице приведено значение второго вириального коэффициента для фракций полифенилметакриламида в ацетоне. Сравнение величин у полифенилметакриламида и поли-*н-трет*-бутилфенилметакрилами показывает, что у первого он много больше. Следовательно, увеличен размеров поли-*н-трет*-бутилфенилметакриламида нельзя объяснить вл янием термодинамического взаимодействия полимер — растворитель.

Косвенным подтверждением этого положения является то обст тельство, что зависимость $[\eta]$ от $\overline{M}_w$ для полифенилметакрилами

аженная на рис. 4, имеет больший показатель степени, причем ПФМАА тоне $[\eta] = 2{,}82 \cdot 10^{-4} \overline{M}_w^{0,75}$, ППТБФМА в ацетоне

$$[\eta] = 5{,}75 \cdot 10^{-5} \overline{M}_w^{0,68}.$$

аким образом можно думать, что обнаруженное здесь различие в раз- х статистических молекулярных цепей полифенилметакриламида и

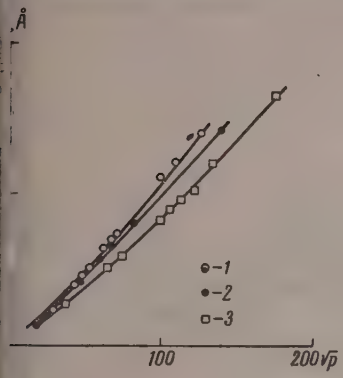


Рис. 3

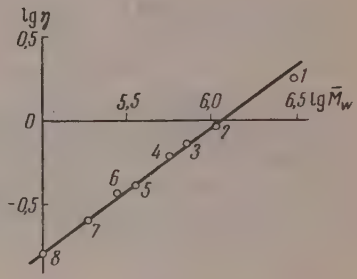


Рис. 4

3. Зависимость вязкостных размеров h_η от степени полимеризации p полимеров— в метакриловой кислоты; *1* — поли-*n-трет*-бутилфенилметакрилата; *2* — полифенилметакриламида; *3* — полиметилметакрилата в ацетоне

. 4. Зависимость $[\eta] - \overline{M}$ для фракций полифенилметакриламида в ацетоне

-*n-трет*-бутилфенилметакриламида является «скелетным» эффектом словлено взаимодействием боковых эфирных групп, разделенных ме- ювой связью.

Выводы

В работе показано, что для полимеров — эфиров метакриловой ки- л — увеличение боковой группы приводит к увеличению вязкостных еров молекул.

Получена зависимость $[\eta] - M_w$ для полифенилметакриламида тоне, выражающаяся формулой:

$$[\eta] = 2{,}82 \cdot 10^{-4} M_w^{0,75}.$$

Поступила
19.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

З. Фаттахов, В. Н. Цветков и О. В. Каллистов, Ж. эксерим. и теор. физ., 26, в. 3, 1954.
Н. Цветков и О. В. Каллистов, Ж. физ. химии, 33, 710, 1959.
J. Carr, B. H. Zimm, J. Chem. Phys., 18, 1616, 1950.
Фрисман и В. Цветков, Ж. эксперим. и теор. физ., 18, 126, 1948.
Flory, Pr. Polymer Chemistry, № 1953.

LIGHT SCATTERING AND VISCOSITY OF ACETONE SOLUTIONS OF POLYPHENYLMETHACRYLAMIDE FRACTIONS

***V. N. Tsvetkov* and *V. G. Aldoshin* (*Leningrad*)**

Summary

cetone solutions of 8 polyphenylmethacrylamide fractions with molecular weights g from $3.2 \cdot 10^6$ to $0.1 \cdot 10^6$ have been studied with the aid of light scattering and etry methods. It has been shown that for polymers of esters of methacrylic acid se in the side chains leads to increase in the size of the statistical lengths of the mo- r chains as calculated according to Flory's formula.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959

ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ $Pb_3(PO_4)_2$—$BaTiO_3$, $Ba_3(PO_4)_2$—$PbTiO_3$

И. Н. Беляев и Л. И. Полежаева

Системы $Pb_3(PO_4)_2$ — $BaTiO_3$ и $Ba_3(PO_4)_2$ — $PbTiO_3$ связаны м собой обменной реакцией

$$3BaTiO_3 + Pb_3(PO_4)_2 \rightleftarrows Ba_3(PO_4)_2 + 3PbTiO_3.$$

Из расплавленных смесей системы $Pb_3(PO_4)_2$ — $BaTiO_3$ до 9% BaT (переходная точка) кристаллизуется ортофосфат свинца, при больших центрациях $BaTiO_3$ в смесях (изучено до 19% $BaTiO_3$ [1]) из рас вов кристаллизуется твердая фаза (обозначим ее ОБ), не представляю собой титанатов бария и свинца. Исходя из реакции (1), фаза ОБ мо быть ортофосфатом бария **. Высокие температуры плавления двух со нений из четырех, участвующих в р ции (1), и сравнительно низкая те ратура разложения титаната сви (1130°) [2] не позволяют изучить кри первичной кристаллизации назван выше систем. В связи с последн а также в связи с тем, что фосфаты гут применяться как добавки при готовлении радиокерамики из тита тов бария для технических целей [3, представляется интересным и сследо ние систем $BaTiO_3$ — $Pb_3(PO_4)_2$ $PbTiO_3$ — $Ba_3(PO_4)_2$ в твердом сост нии.

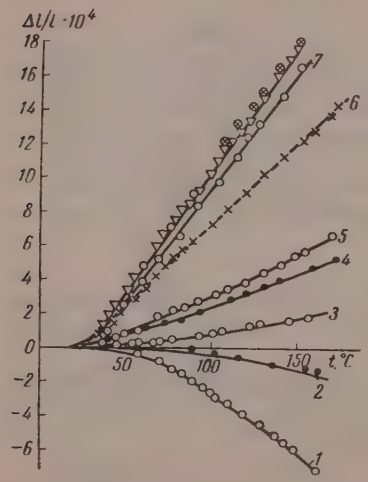


Рис. 1. Зависимость $\Delta l/l$ от темпе ратуры образцовой системы $PbTiO_3$— $Ba_3(PO_4)_2$: *1* — $PbTiO_3$; *2* — *8* — $PbTiO_3$ и соответственно 10, 20, 30, 40, 60, 70, 90% $Ba_3(PO_4)_2$; *9* — $Ba_3(PO_4)_2$

В данной статье приводятся резу таты исследования названных сист дилатометрическим методом.

Образцы готовились через кажд 10% в обеих системах, в виде ди ков диаметром 30 *мм* и толщин 3 *мм*. Для достижения равномерно перемешивания компонентов в обра цах смеси, приготовленные из преп ратов марки «х.ч», перемешивали в течение 8—10 час. в миниатюрн шаровой мельнице. В качестве б рабанов использовались обрезанны фарфоровые стаканы емкостью около 100 *см*³, а шариков — кварцева галька. Стаканы зажимались (с торцов) между двумя дисками из жестко фанеры с диаметром, равным диаметру трехлитровых фарфоровых бар банов. Диски устанавливались на привод для вращения фарфоровы барабанов обычных лабораторных шаровых мельниц [5]. Из хорошо пер мешанной смеси прессовались диски, которые затем нагревались до тем пературы спекания.

* Проценты всюду эквивалентные.

** Не исключена возможность образования здесь какого-нибудь титанатофос фата бария или свинца.

Линейное расширение образцов от 20° до 250—300° С измерялось на дилатометре, сконструированном в НИФМИ при РГУ А. Л. Ходаковым и О. П. Крамаровым; он позволял измерять Δl с точностью до 0,5 μ. Коэффициент линейного расширения палочки из кадмия (ч.д.а.), измеренный при помощи названного дилатометра, точно совпал с табличным.

Полученные данные в виде зависимости $\Delta l/l$ от температуры представлены на рис. 1 и 2, зависимость коэффициента линейного расширения образцов α от состава приведена на рис. 3.

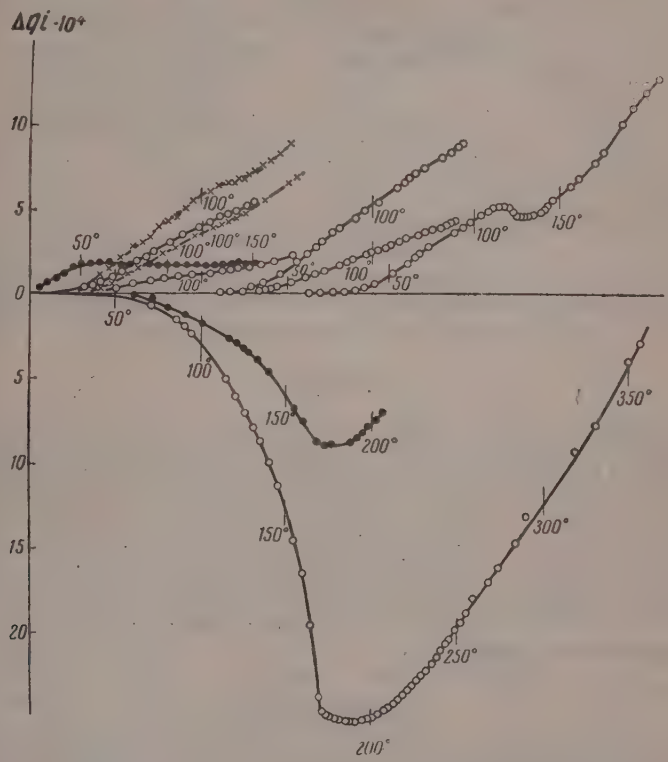


Рис. 2. Зависимость $\Delta l/l$ от температуры системы $BaTiO_3$—$Pb_3(PO_4)_2$. Кривые с отрицательными значениями $\Delta l/l$: нижняя — $Pb_3(PO_4)_2$, верхняя — $Pb_3)PO_4)_2 + 7\%$ $BaTiO_3$; кривые с положительными значениями $\Delta l/l$, слева направо: $Pb_3(PO_4)_2 +$ 90, 80, 40, 30, 70, 60, 50, и 100% $BaTiO_3$ соответственно.

Из рис. 1 видно, что коэффициент линейного расширения образцов в системе $Ba_3(PO_4)_2$ — $PbTiO_3$, хотя и отклоняется от аддитивной прямой, соединяющей коэффициенты расширения чистых компонентов, но обнаруживается постепенное уменьшение его от положительного значения у $Ba_3(PO_4)_2$ ($\alpha = 14 \cdot 10^{-6}$) к отрицательному значению у $PbTiO_3$ ($\alpha = -6{,}3 \cdot 10^{-6}$). Напротив, в системе $Pb_3(PO_4)_2$ — $BaTiO_3$ коэффициент линейного расширения образцов от чистого титаната бария ($\alpha = 6{,}6 \cdot 10^{-6}$) до образцов, содержащих 70% $Pb_3(PO_4)_2$, остается почти неизменным, затем резко падает до α чистого $Pb_3(PO_4)_2$, для которого $\alpha = -15 \cdot 10^{-6}$. Исключение представляет образец, содержащий 10% $Pb_3(PO_4)_2$, его α, в пределах 40—60°, почти такой же, как и у чистого титаната бария, а в пределах 60—200° равен нулю.

Отсутствие постепенного изменения коэффициентов линейного расширения у образцов системы $BaTiO_3$ — $Pb_3(PO_4)_2$ от одного чистого компо-

нента к другому указывает на наличие химического взаимодействия м ду компонентами, характер которого можно установить лишь рентге ским методом.

Для чистого титаната бария при 120° на кривой $\Delta l/l = f(t)$ обнару вается излом, отвечающий переходу сегнетоэлектрической тетрагонал

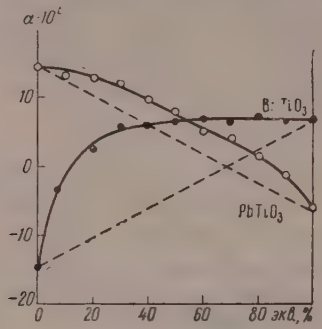


Рис. 3. Зависимость коэффициента линейного расширения α от состава образцов систем $Pb_3(PO_4)_2$ — $BaTiO_3$ и $Ba_3(PO_4)_2$ — $PbTiO_3$

модификации в несегнетоэлектрическую кубическую модификацию. Ч стый ортофосфат свинца имеет α: до 170° отрицателный, равный око $-15{,}0 \cdot 10^{-6}$, от 200 до 350° — положительный $\sim 18 \cdot 10^{-6}$.

Выводы

1. Изучено линейное расширение образцов систем $Pb_3(PO_4)_2$ — BaTi(и $Ba_3(PO_4)_2$ — $PbTiO_3$ дилатометрическим методом от 20 до 200—35(

2. Показано, что в системе $Ba_3(PO_4)_2$ — $PbTiO_3$ коэффициент лине ного расширения (α) образцов почти монотонно изменяется от α чисто титаната свинца ($-6{,}3 \cdot 10^{-6}$) до α чистого ортофосфата бария ($14 \cdot 10^{-6}$ В системе $Pb_3(PO_4)_2$ — $BaTiO_3$ α остается почти неизменным от чисто титаната бария ($6{,}6 \cdot 10^{-6}$) до образцов, содержащих 70 экв.% $Pb_3(PO_4)$ затем резко уменьшается до α чистого ортофосфата свинца ($-15 \cdot 10^{-6}$).

Государственный университет
Ростов-на-Дону

Поступила
19.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Л. Шолохович и И. Н. Беляев, Ж. общ. химии, 24, 218, 195
2. И. Н. Беляев и А. К. Нестерова, Ж. общ. химии, 22, 396, 1952.
3. И. Н. Беляев, Уч. зап. Ростовск.-н/Д. ун-та, Тр. хим. фак., 16, № 5, 195
4. И. Н. Беляев, Н. С. Новосильцев и А. Л. Ходаков, Тр НИФМИ, Ростовск.-н/Д. ун-та, 27, № 6, 467, 1955.
5. М. С. Шульман, Тр. НИФМИ Ростовск.-н/Д. ун-та, 27, № 6, 147, 1956

DILATOMETRIC INVESTIGATION OF THE SYSTEMS $Pb_3(PO_4)_2$— $BaTiO_3$ AND $Ba_3(PO_4)_2$— $PbTiO_3$

I. N. Belyaev and *L. I. Polezhaeva (Rostov)*

Summary

The linear expansion of specimens of the systems $Pb_3(PO_4)_2$—$BaTiO_3$ and $Ba_3(PO_4)_2$—$PbTiO_3$ has been studied at 20 to 200—350° by a dilatometric method.

It has been shown that in the system $Ba_3(PO_4)_2$ — $PbTiO_3$ the coefficient of linear expansion (α) changes almost monotonously from α of pure lead titanate ($-6.3 \cdot 10^{-6}$) to α of pure barium orthophosphate ($14 \cdot 10^{-6}$). In the system $Pb_3(PO_4)_2$ — $BaTiO_3$ α remains nearly constant from pure barium titanate ($6.6 \cdot 10^{-6}$) to specimens containing 70 eq.% $Pb_3(PO_4)_2$, following which it drops sharply to α of pure lead orthophosphate ($-15 \cdot 10^{-6}$).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXIII 1959 № 12

ЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТАРНОГО ЙОДА

Б. И. Броунштейн, Б. Ф. Юдин и О. С. Луковский

ермодинамические свойства йода исследовались многими авторами. ученные в результате обработки экспериментальных данных значения опий и энтальпий твердого йода и теплоты образования газообразных арного и двухатомного йода приведены в работах [1—3] и в Справоч- Бюро стандартов [4]. В настоящей работе в результате более тщатель- и полной обработки экспериментальных данных удалось несколько нить значения указанных величин.

В приводимых ниже расчетах значения универсальных физических оянных:

$$R_0 = 1{,}98726 \text{ кал/моль град и } hc/k = 1{,}43879 \text{ см град}$$

и приняты по работе [5]. Следует заметить, что эти постоянные пред- агают сдвиг температурной шкалы на 0,01° К. Таким образом в новой пературной шкале 0 и 25° С соответствуют абсолютные значения темпе- ур 273,15 и 298,15° К, а не 273,16 и 298,16° К, как было принято ранее.

Термодинамические функции твердого йода. лоемкость твердого йода при температурах от 10 до 300 °К измерял авторов [6—10]. Опираясь на данные Нернста, Корефа, Линдемана и результаты собственных изм ерений, Ланге вычислил значения — H_0) и C_p для твердого йода в промежутке от 10 до 300° К через дые 10°. Опыты Ланге [10] показали, что результаты Нернста [7, 8] юнтера [9] содержат систематическую ошибку.

Теплоемкость твердого йода в промежутке от 325 до 386,8° К (точки вления) измеряли Фредерик и Хильдебранд [3]. Эти авторы измерили же теплоемкость жидкого йода и его теплоту плавления.

В основу расчета термодинамических функций твердого йода мы поло- ли экспериментальные данные [3, 6, 10], являющиеся наиболее точ- ли и полными. Эти данные охватывают температурные интервалы от 10 300° и от 325 до 386,8° K. С целью наилучшей аппроксимации экспе- ентальных данных и их взаимного согласования мы сочли удобным бить всю температурную область существования твердого йода на ь интервалов: 0—10, 10—40, 40—100, 100—170, 170—250, 250—350, —386,8° К.

Интерполяционные формулы для C_p в каждом температурном интерва- в промежутке от 10 до 350° К получены по методу наименьших квадра- . В интервале 0—10° К интерполяционная формула для теплоемкости дставлена в виде зависимости:

$$C_p = AT^n. \tag{1}$$

ыражении (1) постоянные A и n определяются из условия равенства лоемкости и ее производной по температуре слева и справа в окрест- ти точки 10 °К. При этом решается следующая система уравнений:

$$A \cdot 10^n = 0{,}94, \; An \cdot 10^{n-1} = 0{,}27532.$$

В правой части первого равенства приведено численное значение тепл емкости твердого йода при 10° К (см. табл. 2). В правой части второ равенства приведено значение dC_p/dT при 10° К. При вычислении соотве ствующей производной использовано интерполяционное выражение дл C_p в температурном интервале 10—40° К (табл. 1).

Для интервала 350—386,8° К принята интерполяционная формула дл теплоемкости согласно [3]. Полная сводка интерполяционных формул дл C_p приведена в табл. 1. Расхождение вычисленных по формулам и экспер ментальных значений теплоемкости не превышает 0,3%.

Таблица 1

Зависимость теплоемкости кристаллического йода от температуры

Интервал температур, °К	$C_p = F(T)$
0—10	$C_p = 0{,}001107\ T^{2{,}929}$
10—40	$C_p = 1{,}520 + 0{,}20534\ T + 0{,}51988 \cdot 10^{-2}\ T^2 - 0{,}11333 \times \times 10^{-3}\ T^3$
40—100	$C_p = 1{,}280 + 0{,}2124\ T - 0{,}134 \cdot 10^{-2}\ T^2 + 0{,}002 \times \times 10^{-3}\ T^3$
100—170	$C_p = 10{,}014 + 0{,}01095\ T + 0{,}07143 \cdot 10^{-5}\ T^2$
170—250	$C_p = 8{,}217 + 0{,}02875\ T + 4{,}167 \cdot 10^5\ T^2$
250—350	$C_p = 12{,}250 - 4{,}3 \cdot 10^{-3}\ T + 2{,}6 \cdot 10^{-5}\ T^2$
350—386,8	$C_p = 13{,}070 + 0{,}321 \cdot 10^{-3}\ (T - 298{,}15)^2$

Энтропии и энтальпии твердого йода, вычисленные нами по формулам

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p}{T}\, dT; \qquad (2)$$

$$H_T - H_0 = \int_0^T C_p\, dT, \qquad (3)$$

приведены в табл. 2. Для каждого температурного интервала в выражени (2) и (3) подставлялись интерполяционные формулы для C_p из табл. 1

В табл. 2 приведены также значения термодинамического потенциал

$$\Phi_T^* = -\frac{Z_T - H_0}{T},$$

где $Z_T = H_T - TS_T$ — термодинамический потенциал при постоянном дав лении.

Теплота образования газообразного двуx атомного йода. Давление насыщенных паров йода измерялос в работах [11—16].

Джиок [2], воспользовавшись данными работ [12,13] и [1], получи для теплоты образования J_2 (газ) при 0 и 298,15° К значения:

$$\Delta H_0^0 = 15{,}640\ \textit{ккал / моль}$$

и

$$\Delta H_{298,15}^0 = 14{,}877\ \textit{ккал / моль}.$$

В работе [16], на основе результатов измерений упругости паров йод и по методике расчета Джиока, было получено для теплоты образовани J_2 (газ) значение:

$$\Delta H_{298,15}^0 = 14{,}8807\ \textit{ккал / моль}.$$

В настоящей работе теплота образования J_2 (газ) рассчитана заново В расчете использованы вычисленные нами значения энтропии кристал

Таблица 2

ермодинамические функции твердого йода (*кал/моль* и (*кал/моль·град*)

C_p	H_T-H_0	S_T	$-\frac{Z_T-H_0}{T}$	T, °K	C_p	H_T-H_0	S_T	$-\frac{Z_T-H_0}{T}$
0,94	2,4	0,322	0,082	230	12,66	2290	24,606	14,648
3,76	25,9	1,837	0,542	240	12,74	2416	25,145	15,079
6,26	65,3	3,856	1,680	250	12,80	2544	25,670	15,496
7,76	147,7	5,894	2,202	260	12,90	2674	26,174	15,888
8,80	231	7,742	3,122	270	13,00	2802	26,661	16,281
9,60	323	9,423	4,033	280	13,10	2932	27,136	16,664
10,26	444	10,958	4,614	290	13,20	3064	27,597	17,031
10,72	528	12,361	5,762	298,15	13,28	3171	27,962	17,326
11,00	636	13,642	6,578	300	13,30	3196	28,046	17,393
11,12	747	14,810	7,340	310	13,42	3330	28,484	17,742
11,24	859	15,875	8,064	320	13,54	3464	28,911	18,088
11,32	972	16,856	8,758	330	13,66	3600	29,330	18,421
11,42	1086	17,768	9,415	340	13,79	3738	29,739	18,744
11,56	1201	18,620	10,042	350	13,93	3876	30,141	19,066
11,66	1317	19,422	10,640	360	14,30	4008	30,540	19,406
11,80	1434	20,179	11,219	380	14,73	4143	30,937	19,749
11,90	1552	20,897	11,765	370	14,73	4140	30,937	19,749
12,00	1642	21,582	12,461	380	15,22	4273	31,338	20,092
12,16	1793	22,236	12,800	386,8	15,59	4363	31,576	20,297
12,30	1916	22,863	13,285	386,8	(19,5+	—	—	—
12,40	2039	23,467	13,757		±0,3)*			
12,52	2154	24,047	14,255					

Приводится теплоемкость жидкого йода. Согласно [3] теплота плавления йода 3740 ± 20 *кал/моль*.

кого и газообразного йода и экспериментальные данные [16] по упру- паров йода. Экспериментальная методика [16] является более совер- ой, чем у перечисленных выше авторов.

еплота образования J_2 (газ) вычислялась нами по формуле:

$$\Delta H_T^0 = T\Delta S_T - RT\ln p, \tag{4}$$

— равновесная упругость паров J_2 над кристаллическим йодом, — разность энтропий газообразного и кристаллического йода при ературе T. Значения термодинамических функций газообразного рассчитывались по молекулярным постоянным основного электрон- состояния J_2, приведенным в работе Рэнка и Болдвина [17]. Учет ужденных электронных состояний при вычислении термодинамичес- функций для температур порядка 300—400° K дает пренебрежимо ю поправку.

еплота образования J_2 (газ) при 0 и 298,15° K вычислялась по фор- ам:

$$\Delta H_0^0 = \Delta H_T^0 + (H_T - H_0)_{J_2\ тв} - (H_T^0 - H_0^0)_{J_2\ газ}; \tag{5}$$

$$\Delta H_{298,15}^0 = \Delta H_0^0 + (H_{298,15}^0 - H_0^0)_{J_2\ газ} - (H_{298,15} - H_0)_{J_2\ тв}. \tag{6}$$

ычисленные по формулам (4) — (6) значения теплоты образования га- разного J_2 представлены в табл. 3. Приведенное в последней строке него столбца таблицы значение $\Delta H_{0,J(газ)}^0 = 15608$ *кал/моль* является ним из четырех предыдущих значений.

Теплота образования газообразного атомар- о йода. Теплота образования атомарного йода вычислялась по

Таблица

Значения теплоты образования газообразного йода, вычисленные по результат измерений упругости паров J_2 [16]

T, °K	p, *мм* рт. ст.	S_T тв, э. е.	S^0_T газ, э. е.	$(H_T - H_0)_{тв}$, *кал/моль*	$(H^0_T - H^0_0)$ газ, *кал/моль*	ΔH^0_T, *кал/моль*	ΔH^0_0 *кал/мо*
303,11	0,4671	28,171	62,428	3238	2462	14835	1561
313,17	1,0261	28,609	62,718	3372	2551	14794	1561
323,29	2,2132	29,051	62,999	3508	2640	14727	1559
333,27	4,3072	29,448	63,268	3645	2728	14692	1561
298,15	—	27,962	62,284	3171	2418	14855	1560

формулам:

$$\Delta H^0_{0\,J} = 0{,}5\,\Delta H^0_{0\,J_2 газ} + 0{,}5\,D^0_{0\,J_2};$$

$$\Delta H^0_{298,15\,J} = \Delta H^0_{0\,J} + (H^0_{298,15} - H^0_0)_{J\ газ} - 0{,}5\,(H_{298,15} - H_0)_{J_2\,тв}.$$

Для энергии диссоциации J_2 принято значение:

$$D^0_0 = 12439 \pm 3\ см^{-1} = 35{,}566 \pm 0{,}009\ ккал/моль,$$

рекомендованное Герцбергом [18] и Гейдоном [19] на основании обработ спектроскопических данных Гибсона, Хайтлера [20], Куна [21] и Броу [29]. Энергию диссоциации йода вычисляли также по данным о рав весии реакции $J_2 \rightleftarrows 2J$ Штарк и Боденштейн [23], Де-Фриз (и Родеб [24], Брауне и Рамштеттер [25], Перлмэн и Роллефсон [26]. Указанн авторы получили для D^0_0 (J_2) значения: 35,496; 35,674; 35,98 35,514 *ккал/моль* соответственно. Приведенные величины значитель уступают по точности значению, найденному по спектроскопическим да ным, хотя и согласуются с ним.

При вычислении $(H^0_{298,15} - H^0_0)_{J газ}$ мы использовали величину атомн веса йода, равную 126,91 (согласно сводке атомных весов [27], и значен низколежащего возбужденного терма йода $T_e = 7598\ см^{-1}$ по Гейдо [19]).

Сводка вычисленных нами значений теплот образования J_2 и J при дена в табл. 4. Там же для сравнения приводятся значения теплот обра вания J_2 и J, рекомендованные в Справочнике Бюро стандартов США [4

Таблица

Значения теплот образования элементарного йода в различных состояниях (*ккал/моль*) *

Состояние	ΔH_0, определенное в настоящей работе	$\Delta H_{298,15}$, определенное в настоящей работе	ΔH_0, принятое в Справочнике Бюро стандартов США [4]	$\Delta H_{298,15}$, принят в Справочнике Бю стандартов США
J_2 крист.	0	0	0	0
J_2 газ	15,608±0,004	14,855±0,010	15,640	14,876
J_2 газ	25,587±0,007	25,482±0,010	25,592	25,482

* Погрешность приведенных значений оценивалась по методу наименьших кв ратов, рекомендованному Россини [28].

Выводы

Вычислены термодинамические функции кристаллического йода и теп-ы образования газообразных атомарного и двухатомного йода. Полу-ные значения теплот образования соответственно равны:

$$\Delta H_0^0\,(J_2\ \text{газ}) = 15{,}608 \pm 0{,}004\ \textit{ккал / моль},$$

$$\Delta H_{298.15}\,(J_2\ \text{газ}) = 14{,}855 \pm 0{,}010\ \textit{ккал / моль},$$

$$\Delta H_0^0\,(J\ \text{газ}) = 25{,}587 \pm 0{,}007\ \textit{ккал / моль},$$

$$\Delta H_{298.15}\,(J\ \text{газ}) = 25{,}482 \pm 0{,}010\ \textit{ккал / моль}.$$

Государственный институт
прикладной химии
Ленинград

Поступила
20.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

W. Rodebush, E. Rodebush., Internat. Crit. Tabl., 5, 84, 1929.
W. Giouque, J. Amer. Chem. Soc., 53, 507, 1931.
K. Frederick, J. Hildebrand, J. Amer. Chem. Soc., 60, 1436, 1938.
Selected values of chemical thermodynamic properties. Nat. Bur. Stand., Circ. 500, Washington, 1952.
E. Cohen, J. Du Mond, T. Layton, J. Rollett, Rev. Mod. Phys., 27, 363, 1955.
W. Nernst, Koref, F. Lindeman, Berlin Sitzber., 247, 1910.
W. Nernst., Berlin Sitzber., 262, 1910.
W. Nernst, Ann. Physik, 36, 395, 1911.
P. Gunther, Ann. Physik, 51, 828, 1916.
F. Lange, Z. phys. Chem., 110, 343, 1924.
W. Ramsay, S. Young, J. Chem. Soc., 49, 453, 1886.
G. Baxter, C. Hickey, W. Holmes, J. Amer. Chem. Soc., 29, 127, 1907.
G. Baxter, Grose, J. Amer. Chem. Soc., 37, 1061, 1915.
Braune, Strassman, Z. phys. Chem., A 143, 225, 1929.
F. Haber, F. Kerschbaum, Z. Elektrochem., 20, 296, 1914.
L. Gillespie, L. Fraser, J. Amer. Chem. Soc., 58, 2260, 1936.
D. Rank, W. Baldwin., J. Chem. Phys., 19, 1210, 1951.
G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules. 2nd ed. 1953.
A. Gaydon, Dissociation energies and spectra of diatomic molecules. 2nd ed. 953.
G. Gibson, W. Heitler, Z. Physik, 49, 465, 1928.
H. Kuhn, Z. Physik, 39, 77, 1926.
W. Brown, Phys. Rev., 38, 709, 1931.
G. Starck, M. Bodenstein, Z. Elektrochem., 16, 961, 1910.
T. De Vries, W. Rodebush, J. Amer. Chem. Soc., 49, 656, 1927.
H. Braune, H. Ramstetter, Z. phys. Chem., 102, 480, 1922.
M. Perlman, G. Rollefson, J. Chem. Phys., 9, 362, 1941.
E. Wichers, J. Amer. Chem. Soc., 76, 2033, 1954.
F. D. Rossini, W. E. Deming, J.Washington Acad. Sci., 29 (10), 416, 1939.

THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF AN ELEMENTARY IODINE

B. I. Brounshtein, B. F. Yudin and *O. S. Lukovskii (Leningrad)*

Summary

In the present work the thermodynamic functions of crystalline iodine and the heats formation of gaseous atomic and diatomic iodine have been calculated anew. The lues of the heats of formation obtained are respectively:

$$\Delta H_0^0\,(J_2\ \text{gas}) = 15.608 \pm 0.004\ \textit{kcal / mole}$$

$$\Delta H_{298.15}\,(J_2\text{gas}) = 14.855 \pm 0.01\ \textit{kcal / mole}$$

$$\Delta H_0^0\,(J\ \text{gas}) = 25.587 \pm 0.007\ \textit{kcal / mole}$$

$$\Delta H_{298.15}\,(J\text{gas}) = 25.482 \pm 0.010\ \textit{kcal / mole}.$$

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 1

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ НЕУСТАНОВИВШЕГОСЯ СЕДИМЕНТАЦИОННОГО РАВНОВЕСИЯ

I. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА, ПОЛУЧЕННОГО С КОМПЛЕКСНЫМ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИМ КАТАЛИЗАТОРОМ

С. Я. Френкель, А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Ю. Я. Гольдфарб и Л. М. Пырков

Для изучения механизма полимеризации α-олефинов различного строения с комплексными металлоорганическими катализаторами на основе алюминийалкилов и хлоридов титана существенный интерес представляет всестороннее исследование реакции полимеризации с этими катализаторами изобутилена. Как сообщает в одной из своих работ Циглер [1], изобутилен, являющийся самым реакционноспособным среди олефинов C_2 — C_4, при полимеризации с типичными ионными катализаторами типа BF_3 или $AlCl_3$ практически не полимеризуется с $Al(C_2H_5)_3$.

С другой стороны, нами было показано [2], что с комплексным циглеровским металлоорганическим катализатором $[Al(C_2H_5)_3 \cdot TiCl_4]$ изобутилен хорошо полимеризуется в широком интервале температур. В зависимости от условий опыта, а также от соотношения между компонентами катализатора удается получить полиизобутилен с заранее заданным молекулярным весом.

Для расширения наших представлений о свойствах полимера, образующегося при полимеризации изобутилена в присутствии указанного выше катализатора, представлялось целесообразным исследование полиизобутилена при помощи ультрацентрифуги. Изучение молекулярно-весового распределения могло оказаться полезным для установления некоторых особенностей механизма полимеризации α-олефинов с комплексными металлоорганическими катализаторами.

На основе вышеизложенного в ранее изученных условиях [2] была специально получена серия образцов полиизобутилена с нарастающим молекулярным весом. Оказалось, однако, что обычный метод исследования на ультрацентрифуге — по расширению седиментационных диаграмм — оказался неприменимым к данным образцам, так как их средние молекулярные веса располагались на нижнем пределе разрешающей способности метода. В связи с этим был предложен новый метод, позволяющий непосредственно определять средневесовой (M_w) и z-средний (M_z) молекулярные веса [3] любых растворимых полимеров при помощи анализа распределений концентрации в донном слое седиментационной кюветы при неустановившемся седиментационном равновесии. В данной статье приводятся элементарная теория предложенного метода и результаты применения его для определения средних молекулярных весов синтезированных полиизобутиленов.

Определение средних молекулярных весов методом неустановившегося седиментационного равновесия

Теория. Как известно, средневесовой молекулярный вес полидисперсных полимеров M_w и z-средний вес M_z могут быть определены в опытах по седиментационному равновесию [4]. Как правило, даже в слу-

:равнительно низкомолекулярных веществ ($M \sim 10^4$) седиментационное овесие устанавливается очень долго — по меньшей мере в течение к, — что снижает ценность этого метода.

.рчибальд [5], с целью сокращения экспериментальной процедуры, ложил несколько точных частных решений уравнения переноса в ультрифуге, а также ряд остроумных приближенных приемов расчета неустановившегося равновесия [6]. Он показал, в частности, что

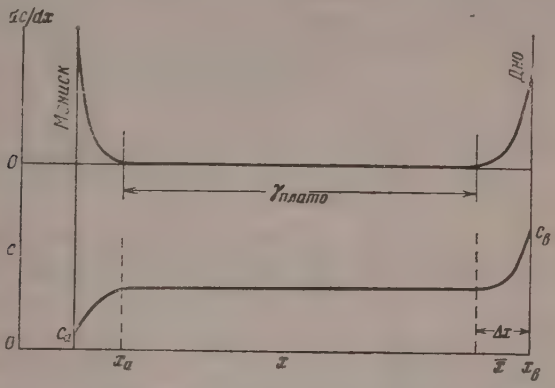


Рис. 1. Схема распределения концентрации и градиента концентрации вдоль седиментационной кюветы на ранней стадии приближения к равновесию: x — расстояние от оси вращения; x_a — координата мениска; x_b — координата дна кюветы

юбой момент после установления полной скорости на двух фиксиро-ных уровнях кюветы, т. е. расстояниях x от оси вращения ротора на и у мениска, сохраняет постоянство величина

$$\delta = \frac{(dc/dx)_k}{\omega^2 x_k c_k} = \frac{M(1-v\rho)}{RT}, \qquad (1)$$

c — концентрация полимера; ω — угловая скорость вращения ротора; - парциальный удельный объем растворенного полимера; ρ — плот-ть растворителя; R — универсальная газовая постоянная; T — абсо-тная температура. Индекс k указывает на то, что речь идет о фиксиро-ных плоскостях кюветы.

В ряде работ эта формула была с успехом применена для определе-и M монодисперсных веществ ($M \sim 10^3$), с известным формульным мо-кулярным весом. Арчибальд показал, что в случае полидисперсных ществ молекулярный вес, определяемый по формуле (1), является сред-весовым. Недавно Кегелес, Клайнер и Салем [7] продемонстрировали ную применимость этой формулы к обычному синтетическому полиме-в неидеальном растворителе (поливинилхлориду, растворенному в тетра-рофуране). Его M_w оказался около $5 \cdot 10^4$. Эти авторы показали же, что при наличии концентрационных эффектов они могут быть лючены при помощи той же экстраполяции, которая применяется при тановившемся равновесии.

Покажем теперь, что одновременно с M_w можно рассчитать и M_z свое время С. Е. Бреслер и один из авторов [8] рассмотрели положе-е, имеющее место на ранней стадии приближения к равновесию, ког-в кювете еще сохраняется область «γ-плато», т. е. участок, на кото-м концентрация не зависит от x и, соответственно, $dc/dx = 0$ (рис. 1) аметим, что простейшая методика расчета по Арчибальду осуществля-

ется также именно в этом случае.) До тех пор пока существует пл и $\Delta x \ll x_b$ (порядка 2 *мм* при $x_b = 70$ *мм*), центробежное поле на уча ке Δx можно считать однородным, и распределение концентрации вбл дна кюветы практически опишется барометрической формулой Лапла т. е.

$$c = c_b e^{-Ma(x_b - x)(1 - v\rho)/RT} + \varphi(t),$$

где a — ускорение ($\omega^2 x$), принимаемое в пределах Δx постоянным и р ным $\omega^2 \bar{x}$ ($\bar{x}$ — фиксированная координата в середине отрезка Δx), а $\varphi(t)$ малая поправка, учитывающая зависимость c от времени и стремящая к 0 при достаточных t*. Дифференцирон ние этой формулы дает при $\varphi = 0$

$$\frac{dc}{dx} = \text{const} \cdot \exp\left[\frac{M(1 - v\rho)}{RT}\,\omega^2 \bar{x}\, x\right]. \quad ($$

Легко убедиться, что формулы (2) (3) приводят к формуле Арчибальда: самом деле

$$\frac{d \ln c}{dx} = \frac{M(1 - v\rho)}{RT}\,\omega^2 \bar{x}, \quad ($$

что при $x = \bar{x} = x_b$ совпадает с (1).

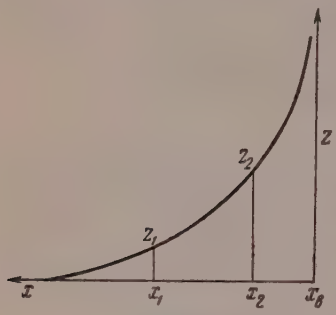


Рис. 2

Можно показать, что то же положение имеет место и у мениск т. е. на участке между x_a и началом γ-плато. Нисходящая ветвь криво градиента концентрации также может быть использована для расчет M_w и M_z, так как она также должна быть практически лапласово кривой.

Однако в данном случае было затруднительным создание четко «искусственного мениска», аналогичного «искусственному дну» (см. ниже и мы ограничились анализом распределения в донном слое.

В случае водных растворов поверх раствора наливается небольш количество медицинского масла, и роль (очень четкого) искусственно мениска играет граница масло — вода.

В принципе расчет M_w по восходящей и нисходящей ветви криво dc/dx должен давать, разумеется, одну и ту же величину [7]. Легко п казать, что то же относится и к M_z. Введем теперь переменную $z = kdc/dx$, непосредственно измеряемую при обработке седиментационны диаграмм на компараторе. Коэффициент пропорциональности k опред ляется удельным инкрементом показателя преломления данного полим ра в данном растворителе и оптической константой прибора. Форму ла (3) может быть переписана теперь в виде:

$$z = \text{const}\, e^{AMx},$$

где

$$A = \frac{1 - v\rho}{RT}\,\omega^2 \bar{x},$$

откуда сразу получается для M:

$$M = \frac{1}{A}\frac{d \ln z}{dx}; \quad (5$$

или в интегральной форме (рис. 2)

$$M = \frac{RT}{(1 - v\rho)\,\omega^2 \bar{x}}\,\frac{\ln(z_2/z_1)}{x_2 - x_1}. \quad (6$$

* См. дополнение в конце статьи.

логия этой формулы с обычной «z-формулой» седиментационного равновесия (ср. [4], стр. 202) позволяет ожидать, что для полидисперсного вещества она дает z-средний вес. Желательно все же доказать это непосредственно. Поскольку формула (2) содержит постоянный множитель $(-Mx_bA)$, можно переписать ее в виде:

$$c(x) = Be^{AMx} \quad (B = \text{const}). \tag{7}$$

Для полидисперсного вещества, очевидно, концентрация компонентов типа i

$$c_i = B_i e^{AM_i x},$$

$$\frac{dc_i}{dx} = AB_iM_ie^{AM_ix} = AM_ic_i. \tag{8}$$

Доля z седиментационной диаграммы в любой точке рассматриваемого интервала Δx, очевидно, равна

$$z = \Sigma z_i = kA\,\Sigma M_ic_i, \tag{9}$$

поскольку k от M не зависит.

Посмотрим теперь, что получится при расчете $M \equiv M'$ полидисперсного вещества по формуле (5). Очевидно,

$$\frac{d\ln z}{dx} = \frac{dz/dx}{z} = \frac{kA\frac{d}{dx}\Sigma M_ic_i}{kA\,\Sigma M_ici} = \frac{\Sigma M_i\frac{d}{dx}c_i}{\Sigma M_ic_i}.$$

Но так как $dc_i/dx = AM_ic_i$, то

$$M' = \frac{1}{A}\frac{d\ln z}{dx} = \frac{\Sigma M_i^2c_i}{\Sigma M_ic_i} \equiv M_z \tag{10}$$

согласно определению M_z.

За счет перераспределения компонентов в центробежном поле, усугубляемого неучитываемой в выводе переменностью самого поля, M_z должен зависеть от x, и для получения истинного значения M_z следует усреднить непосредственно вычисленные $M_z(x)$ по всему интервалу Δx (ср. [4]).

Можно показать, что подобная вариация M_q с x должна сказываться тем слабее, чем больше q. В нашем случае (и с этим надо считаться в согласии с экспериментальным фактом) при расчете $M_z(x)$ по участку кривой (рис. 2), где значения z были достаточно высокими (так что можно было даже пренебречь статическим разбросом точек на диаграммах), получавшиеся M_z были практически постоянны (ср. табл. 2). Это означает, что на указанном участке, составляющем около $3/4\Delta x$, мы фактически получаем истинное значение M_z.

Чем шире молекулярно-весовое распределение, тем сильнее должна быть радиальная вариация $M_q(x)$. Поэтому экспоненциальное приближение при расчете M_z, примененное в настоящей статье, не является общим правилом и возможно лишь при не чрезмерно широких распределениях.

Формула (6) была в свое время применена для расчета M низкомолекулярных полипептидов, а недавно была проверена на монодисперсном синтетическом каучуке с $M_{SD} = 35000$*. Расчет при нескольких време-

---

* M_{SD} — молекулярный вес, найденный путем измерения седиментации и диффузии по формуле

$$M = \frac{S}{D}\frac{RT}{(1 - v\rho)};$$

S — константа седиментации; D — коэффициент диффузии.

нах (до 2,5 часа) дал $M_z = 38000 \pm 2000$, в идеальном согласии с пр веденным значением*. Разумеется, для полидисперсных полиме $M_z > M_{SD}$, так как $M_{SD} \leqslant M_w$ [9].

Концентрационные эффекты в нашем случае не наблюдались. Е это нужно, они могут быть исключены обычным образом [7].

В заключение заметим, что, продолжая цепь несложных рассужден изложенных выше, можно на основе формулы [7] вычислить средн молекулярный вес любого порядка

$$\overline{M}_q = \Sigma M_i^q c_i / \Sigma M_i^{q-1} c_i.$$

Легко убедиться, что по аналогии с формулой (10) он выразится со ношением

$$\overline{M}_q = \frac{1}{A} \frac{(d^q c / dx^q)}{(d^{q-1} / dx^{q-1})} = \frac{1}{A} \frac{d}{dx} \left(\ln \frac{d^{q-1} c}{dx^{q-1}} \right). \quad (10$$

В частности, среднечисленный вес (т. е. средний вес нулевого поряд $\overline{M}_{q=0}$) получится при $q = 0$. В этом случае выражение (10а) примет ви

$$\overline{M}_n = \frac{1}{A} \frac{c}{\int c dx}. \quad (10$$

Разумеется, все сказанное верно постольку, поскольку верным являет лапласово приближение. Погрешность в определении $\overline{M}_q$ будет во растать по мере роста q как вследствие многократных графических диф ренцирований, так и вследствие принципиального накопления ошибо обусловленных пренебрежением переменностью поля в слое Δx. Эт вопрос нуждается в дополнительном экспериментальном исследовании.

Экспериментальная методика. Оптическая схе Ламма [4], которой оснащена ультрацентрифуга Института высокомол кулярных соединений АН СССР, позволяет с большой точностью воспр изводить седиментационные диаграммы.

Диаграммы разбиваются равноотстоящими вертикальными хорда (дистанция $x_{i+1} - x_i = \delta' x = 0{,}1$ *мм*), по которым определяются

$$z,\ z_b \text{ и } \frac{d \ln z}{dx} \approx \frac{\ln (z_{i+1} / z_i)}{\delta' x}.$$

Для определения арчибальдовского параметра

$$\delta = \frac{(dc / dx)_b}{c_b x_b \omega^2}$$

в который входит концентрация, мы поступали следующим образом.

В области γ-плато в наших условиях концентрацию можно принят равной исходной c_0. При нормальной седиментации $c_0 = k m_0$, где k - уже упоминавшийся оптический множитель, а m_0 — площадь обычно седиментационной диаграммы, полученной, скажем, при 60000 *об/ми* (при этом вносится несущественная погрешность, обусловленная сжати растворителя, которой мы в дальнейшем пренебрежем), но при той ж концентрации и дистанции шкалы, что в опыте по неустановившемус равновесию (впервые этот прием описан в работе [8]). В этом случае избы ток концентрации, по сравнению с c_0, которым определяется c_b, пропор ционален площади

$$\Delta m_0 = \int_{x_b - \Delta x}^{x_b} z\, dx.$$

* Этот контрольный опыт и расчет были выполнены М. И. Мосевицким, кот рому приносим искреннюю признательность.

скольку же $z_b = k\,(dc/dx)_b$, то попросту

$$\delta = z_b / (m_0 + \Delta m_0)\, x_b \omega^2. \qquad (11)$$

о касается определения M_z, то здесь знания абсолютной концентра- и даже не требуется, что делает этот метод особенно удобным случае монодисперсных сравнительно низкомолекулярных веществ.

Исследовались образцы полиизо- илена, полученные на катализато- $Al(C_2H_5)_3$ совместно с $TiCl_4$. Поли- изация велась при 0° С, причем ярное соотношение $Al(C_2H_5)_3$ к Cl_4 менялось (см. табл. 1).

Таблица 1

Образец	Время проведения полимеризации, часы	$Al(C_2H_5)_3/TiCl_4$, моли
66	4	5/1
65	2	5/1
106	8	3/1
102	3	5/1
101	4	5/1

Суммарный процент катализатора %) оставался постоянным. Опыты определению M_z и M_w проводи- сь в растворах *н*-гептана при кон- трациях 2,5 *мг/мл* (предварительные опыты показали, что при таких нцентрациях уже не наблюдается концентрационной зависимости, этому экстраполяция к бесконечному разбавлению не проводилась).

Для точного определения x_B, c_B и z_b мы воспользовались методом скусственного дна», т. е. наливали ультрацентрифугируемый раствор

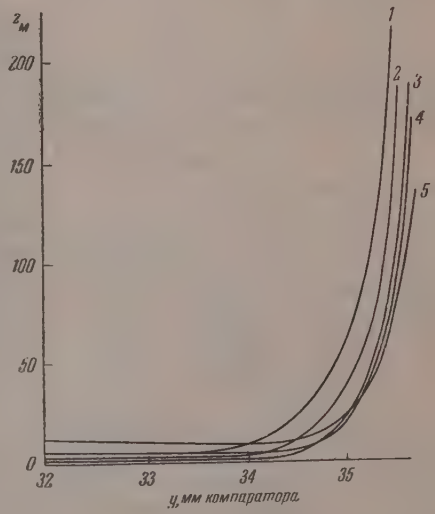


Рис. 3. Распределение концентрации в донном слое кюветы для образца 106: *1*—190; *2* — 126; 3 — 83; *4* — 62 и *5* — 30 мин. *y* и *z*—условные показатели компаратора. Пересчет *y* на *x* см. [2]. Отсчет *z* ведется от горизонтальных участков кривых. Несовпадение этих участков с осью абсцисс обусловлено обычной погрешностью при совмещении шкал. Поскольку отсчет ведется от уровня горизонтальных участков, эта погрешность автоматически исключается при расчетах

верх тонкого слоя (1 *мм*) воды, так как граница гептан — вода при лых дистанциях шкалы [4] была отчетливо видна. Образцовая шкала олучалась обычным путем [3, 4].

Опыты проводились при 30 000 *об/мин*. Кривые градиента концен- ации имеют при этом вид, изображенный на рис. 3, и достаточно рокое плато для исследованных образцов сохраняется в течение не- ольких часов. На рис. 3 изображены диаграммы $z(x)$ для образца 66 различные интервалы времени (приведен лишь интересующий нас асток, т. е. часть γ-плато и донный слой). Легко убедиться, что ивые при совмещении практически сливаются в одну. Это и служит казательством того, что M_z не зависит от времени (ср. [3]) и от вы- ра точки расчета в пределах Δx.

Ниже приводятся таблицы, из коих видно, что z_{i+1}/z_i и δ для все образцов не изменяются сколько-нибудь систематическим образом с течением времени (см. табл. 2)

Таблица 2

Образец	Время после установления полной скорости, минуты	δ	$\overline{z_{i+1}/z_i}$*
66	32	3,67	1,52±0,03
	60	3,46	1,45±0,06
	90	3,52	1,48±0,04
65		3,55±0,07	
	54	3,06	1,33±0,03
	125	3,32	1,33±0,05
	162	3,23	1,29±0,04
		3,20±0,10	
101	48	2,12	1,31±0,02
	104	2,13	1,29±0,04
	141	2,22	1,28±0,01
	170	2,44	1,27±0,02
		2,23±0,10	
106	62	2,72	1,40±0,04
	83	2,56	1,38±0,04
	126	2,69	1,36±0,05
	190	2,60	1,30±0,06
		2,64±0,06	
102	45	2,66	1,38±0,04
	89	2,67	1,37±0,03
	127	2,77	1,37±0,04
	160	2,68	1,37±0,05
		2,70±0,04	

В табл. 3 приведены найденные значения M_w и M_z** (о погрешностях ..ожно судить по табл. 2). Здесь же приведены отношения M_z/M_w, являющиеся мерой полидисперсности образцов.

Таблица 3

Образец	M_z	M_w	M_z/M_w
66	66600	36600	1,66
65	42900	38400	1,28
106	47300	27200	1,74
102	49100	28100	1,74
101	38900	23500	1,66

Проведенные измерения средневесового и z-среднего молекулярных весов пяти образцов полиизобутилена, полученных с комплексным металлоорганическим катализатором $Al(C_2H_5)_3 + TiCl_4$ при различных условиях показывают, что отношение этих средних весов составляет ~1,6 (в среднем), т. е., что образцы обладают умеренной полидисперсностью. Примененный для исследования новый метод определения M_w и M_z, по-видимому, применим к любым растворимым полимерам. Как будет показано в следующем сообщении, используя найденные значения M_w и M_z и применяя метод модельных функций (3), можно построить молекулярновесовые распределения исследованных образцов и сделать определенные заключения о механизме полимеризации изобутилена в присутствии $Al(C_2H_5)_3 + TiCl_4$.

Выводы

Описан метод анализа полидисперсности полимеров, основанный на измерении градиента концентрации в донном слое кюветы ультрацентрифуги при неустановившемся седиментационном равновесии. Обсуждены

* В пределах $\frac{3}{4}\Delta x$.

** Определение ν см. в ч. II.

ериментальные условия, при которых это распределение аппроксп-
ется простой барометрической формулой Лапласа. В этом случае
мощью довольно простой графоаналитической процедуры может быть
нципе вычислен средний молекулярный вес любого порядка. Указан-
метод был применен в комбинации с расчетной процедурой Арчибаль-
ля определения средневесового и z-среднего молекулярных весов пяти
изобутиленов, полученных с помощью катализатора Циглер-Нат-
кого типа. Отношения M_z/M_w оказались в среднем порядка 1,6, что
етельствует о сравнительно умеренной полидисперсности исследо-
ых образцов. Вместе с этим они сравнительно низкомолекулярны:
симальное значение M_z не превосходит 67000.

Дополнение при корректуре

Когда настоящая статья находилась в печати, появилась работа Эрландера и
ера (S. Erlander, J. Foster, J. Polymer Sci., 37, 103, 1959), где авторы, исходя
равнения Арчибальда, с помощью несложных выкладок приходят к уравнению
M_z в x_a или x_l, аналогичному нашему. Отличие нашего вывода заключается в
ющем. В узком слое у дна кюветы (или мениска) центробежное поле можно
ть однородным. В таком поле, как было показано Фюртом (см. [8]), распределе-
концентрации вблизи дна кюветы дается знакопеременным рядом, первый член
ого соответствует равновесному Лапласову распределению, а прочие (поправка
в формуле (2)) содержат отрицательные экспоненты с нарастающими степенями
от ряд быстро сходится, стремясь, в пределе, к своему первому члену.

Таким образом наш метод основан на двух приближениях, первое из которых
ет достаточно больших времен, чтобы можно было отбросить $\varphi(t)$, а второе —
нишком больших t, чтобы можно было работать в узких слоях за пределами
). Поэтому существует оптимальное время, порядка 2—6 часов (в зависимости
), при котором погрешности в определении M_q минимальны.

Академия наук СССР
Институт высокомолекулярных соединений
Институт нефтехимического синтеза

Поступила
21.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

. Ziegler, Brennstoff Chemie, 33, 193, 1952.
А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Н. Ф. Богомолова, Ю. Я. Гольдфарб, Докл. АН СССР, 111, 121, 1956.
Я. Френкель, Успехи физ. наук, 53, 161, 1954.
Svedberg, K. O. Pedersen, The Ultracentrifuge. Oxford, Clarendon Press, 1940.
. J. Archibald, Ann. N. Y. Acad. Sci., 43, 211, 1942.
. J. Archibald, J. Phys. Colloid. Chem., 51, 1204, 1947.
. Kegeles, S. Klainer, W. Salem, J. Phys. Chem., 6, 1286, 1957.
Е. Бреслер, К. С. Макаров, С. Я. Френкель, Биохимия, 19,88, 1954.
И. Самсонова, С. Я. Френкель, Коллоидн. ж., 20, 67, 1958.

INVESTIGATION OF THE POLYDISPERSITY OF POLYMERS BY THE METHOD OF NON-ESTABLISHED SEDIMENTATION EQUILIBRIUM. I

. Ya. Frenkel', A. V. Topchiev, B. A. Krentsel' Yu. Ya. Gol'dfarb and *L. M. Pyrkov*
(Leningrad)

Summary

A method has been described for the determination of the polydispersity of poly-
, based on measuring the concentration gradient in the bottom layer of an ultracen-
ge cell, at non-established sedimentation equilibrium. A discussion has been
ented of the experimental conditions under which the distribution approximates
imple barometric formula of Laplace. In that case one may theoretically calcula
the aid of a quite simple graphoanalytic procedure the mean molecular weight of
order. The method was applied together with Archibald's method of calculation to
mine the weight-and z-average molecular weights of five polyisobutylenes obtained
the aid of a Ziegler — Natta type of catalyst. The ratio of M_z/M_w on an aver-
proved to be of the order of 1.6, bearing evidence to relatively moderate polydis-
ty of the specimens. At the same time they are of relatively low molecular weights,
maximum value of M_z not exceeding 67000.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ НЕКОТОРЫХ РОДАНИСТЫХ АЛЛИЛАМИНОВ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

С. С. Кирилюк и С. П. Мискиджьян

В работах [1—2] показано, что при взаимодействии аллилового го[illegible]чичного масла с аминами и их производными, наряду с образовани[illegible] замещенной тиомочевины, образуется соответствующий роданистовод[illegible]родный или роданистый аллиламин, обусловливающий электропр[illegible]водность растворов этих систем. Аналогичное явление наблюдалось пр[illegible] взаимодействии аллилового горчичного масла с пиридином [3] и диэти[illegible] амидом никотиновой кислоты. Растворы полученных систем хорош[illegible] проводят электрический ток ($\varkappa > 5 \cdot 10^{-3}$).

Представляло интерес определить степень и константу электролитиче[illegible]кой диссоциации в различных растворителях соединений, образуемы[illegible] в результате указанных реакций.

В настоящей статье приводятся результаты измерения константы диссо[illegible]циации роданистых аллиламинов в воде, метиловом и этиловом спиртах [illegible] спиртоводном и диоксановом растворителях, а также в «собственной сре[illegible]де» — в пиридине.

Экспериментальная часть

Роданистый аллилпиридиний извлекался из смесей системы пиридин-аллилово[illegible] горчичное масло способом, описанным ранее [3]. Полученная таким образом темно[illegible] коричневого цвета прозрачная вязкая жидкость содержит 98% роданистого аллилпи[illegible]ридиния (по данным колориметрического анализа [1]).

Аналогичным способом был получен роданистый аллилдиэтиламид никотиновой кислоты. Диоксан, метиловый и этиловый спирты получены способом, описанным в нашей прежней работе [4]. Применяемая вода—бидистиллят имела проводимость $\varkappa = 2 \cdot 10^{-6}$. Пиридин был высушен над гидратом окиси калия, подвергался перегонке, и для работы нами собрана фракция, кипящая при 115—115,5°, d_4^{20} 0,9828; n_D 1,5080.

Измерения электропроводности проводились в сосуде закрытого типа с неплатинированными электродами. Измерения проводились обычным способом с применением генератора звуковой частоты в качестве источника тока. Температура опыта поддерживалась постоянной в термостате с точностью 20±0,1°. Для измерений был приготовлен 0,1 *М* раствор роданистого аллилпиридиния в пиридине, который имел $\varkappa^{20} = 2{,}2 \cdot 10^{-3}$. Путем разбавления его пиридином готовились растворы меньшей концентрации, и измерялась их удельная электропроводность.

Результаты измерений, а также рассчитанные обычным образом величины эквивалентной электропроводности λ, степени электролитической диссоциации α и константы диссоциации приведены в табл. 1.

Для нахождения λ_0 применен графический метод экстраполяции кривой $\lambda - \sqrt{c}$ до пересечения с осью ординат (рис. 1, *а*). При этом найдено, что $\lambda_0 = 150\ \Omega^{-1}\ см^2$. Непостоянное значение констант диссоциации, уменьшающихся при разбавлении, свидетельствует о том, что взятые концентрации высоки и к ним неприменим закон разведения Оствальда. Применяя метод Мак-Иннеса и Шидловского [5], мы экстраполяцией кривой зависимости найденных значений $\lg K$ от $\sqrt{ac}$ определили константу диссоциации (рис. 1, *б*), которая оказалась равной $1{,}55 \cdot 10^{-4}$.

Таблица 1

Электропроводность растворов роданистого аллилпиридиния при 20° С. Растворитель — пиридин

c, моль/л	$\sqrt{c}$	$\varkappa \cdot 10^5$	λ	$\alpha = \lambda_c/\lambda_0$	$K \cdot 10^6$
0,02	0,141	51,22	25,61	0,170	6,96
0,004	0,063	16,74	41,85	0,279	4,33
0,002	0,045	10,27	51,35	0,342	3,55
0,001	0,031	6,10	61,04	0,406	2,77
0,0005	0,022	3,70	74,08	0,493	2,39
0,00025	0,016	2,23	89,44	0,596	2,19
0,00012	0,011	1,23	102,91	0,686	1,79
0,00006	0,008	0,68	114,50	0,763	1,47
0,00003	0,005	0,38	128,0	0,854	1,49

известно, что в случае электролитов средней силы в растворителях кой диэлектрической постоянной хорошие результаты получаются асчете константы диссоциации по методу Фуосса и Крауса [6]. онстанта диссоциации исследованного электролита, рассчитанная о Оствальду, так и по Мак-Иннесу и Шидловскому, указывает на то, лектролит обладает средней силой, а диэлектрическая постоянная

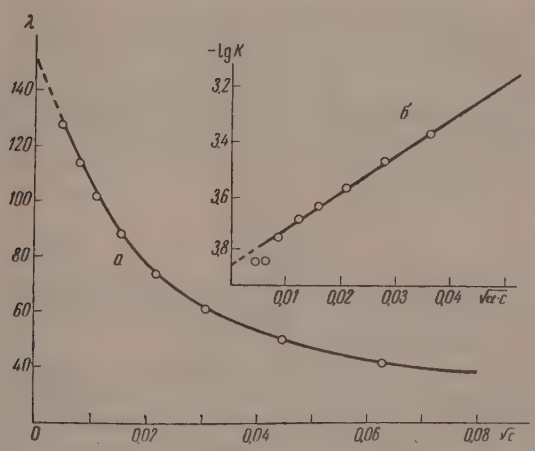


Рис. 1. *а* — зависимость эквивалентной электропроводности от $\sqrt{c}$; *б* — зависимость $\lg K$ от $\sqrt{\alpha c}$.

дина $D^{20} \cdot 12{,}5$. Поэтому мы нашли возможным воспользоваться дом Фуосса и Крауса для расчета константы диссоциации роданистого лпиридиния в пиридине. Определенное таким образом значение λ_0 из симости $F(x)/\lambda - \lambda c f_{\pm}^2 / F(x)$ оказалось близким к ранее найденному $7{,}0\ \Omega^{-1} см^2$ (рис. 2). Значение коэффициентов активности f вычислено равнению:

$$\lg f = -A\sqrt{\alpha c},$$

$A = 1{,}823 \cdot 10^6 / (DT)^{3/2}$ (постоянная Онзагера) для пиридина при 20°С

имеет значение 8,21. Константы электролитической диссоциации вычислены по уравнению:

$$K = \frac{[\lambda_c / \lambda_0 \quad F_{(x)}]^2 c f_{\pm}^2}{1 - \frac{\lambda_c}{\lambda_0 F(x)}}.$$

В табл. 2 приведены полученные величины.

Таблица 2

Растворитель — пиридин

c, моль/л	$\varkappa \cdot 10^5$	λ	x	$F(x)$	$\alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda_0 F(x)}$	f	$\frac{F(x)}{\lambda_c} \cdot 10^3$	$\frac{c \lambda_c f_{\pm}^2}{F(x)} \cdot 10^3$	$K \cdot$
0,02	51,22	25,61	0,2709	0,670	0,254	0,261	26,2	52,2	1,
0,004	16,74	41,85	0,1550	0,8298	0,336	0,501	19,8	51,5	1,
0,002	10,27	51,35	0,1212	0,8703	0,395	0,589	16,9	40,9	1,
0,001	6,10	61,04	0,0936	0,9010	0,451	0,670	14,7	30,3	1,
0,0005	3,70	74,08	0,0720	0,9251	0,533	0,735	12,4	21,7	1,
0,00025	2,23	89,44	0,0568	0,9305	0,640	0,788	10,4	14,9	1,
0,00012	1,23	102,91	0,0420	0,9571	0,716	0,840	9,3	9,1	1,
0,00006	0,68	114,50	0,0314	0,9680	0,788	0,884	8,4	5,5	1,
0,00003	0,38	128,0	0,0235	0,9762	0,874	0,908	7,6	3,2	1,

$K_{ср} = 1,57 \cdot 10$

Как видно из таблицы, $K_{ср} = 1,57 \cdot 10^{-4}$, что практически совпада со значением $K = 1,55 \cdot 10^{-4}$, найденным методом экстраполяции

$$\lg K - \sqrt{\alpha c}.$$

Величина константы электролитической диссоциации роданистого алли пиридиния в пиридине близка к величине константы диссоциации м равьиной кислоты в воде. Константу диссоциации мы находили так графически (рис. 2) из уравнения:

$$\frac{F(x)}{\lambda} = \frac{1}{K \lambda_0^2} \frac{\lambda c f_{\pm}^2}{F(x)} + \frac{1}{\lambda_0},$$

с подстановкой значения $\lambda_0 = 147\ \Omega^{-1}\ см^2$. При этом константа рав $1,88 \cdot 10^{-4}$. Таким образом значения константы, вычисленные различны методами, весьма близки между собой.

Ввиду того, что роданистый аллилпиридиний сравнительно хоро растворяется в воде и диссоциирует на те же ионы, представляло инт рес измерить константу диссоциации этого вещества в воде — в сре с высокой диэлектрической постоянной. Ниже, в табл. 3 мы приводи результаты наших измерений $\varkappa$, λ, α и K обычным способом. Эквив лентная электропроводность $\lambda_0 = 270\ \Omega^{-1}\ см^2$.

Таблица 3

Электропроводность роданистого аллилпиридиния при 20° С. Растворитель — вода

c, моль/л	$\sqrt{c}$	$\varkappa \cdot 10^5$	λ	$\alpha = \lambda/\lambda_0$	$K \cdot 10^4$
0,00595	0,077	43,30	72,73	0,269	5,88
0,00298	0,054	25,35	85,07	0,314	4,28
0,00149	0,038	13,80	92,61	0,342	2,65
0,00074	0,027	6,58	88,91	0,329	1,20
0,00037	0,019	3,47	93,78	0,347	0,68
0,00018	0,013	2,15	119,5	0,446	0,64
0,00009	0,009	1,20	133,3	0,493	0,43
0,000045	0,006	0,77	171,1	0,633	0,49

Полученные величины констант диссоциации исследуемого вещества не расходятся между собой более значительно, чем в пиридине. Однако при достаточно большом разбавлении (0,0003 *моль/л*) константа изменяется менее значительно. Если вычислить константу из зависимости $\lg K - \sqrt{\alpha c}$, то получаем $K = 0{,}338 \cdot 10^{-4}$.

Аналогичным образом нами измерены константы диссоциации роданистого аллилпиридиния в абсолютном метиловом и этиловом спиртах, в спиртоводных и диоксановодных растворителях.

В табл. 4 приведены эти величины, также значения диэлектрической постоянной взятых растворителей [7].

Нами были определены также константы электролитической диссоциации роданистого аллилдиэтиламида никотиновой кислоты в воде и диоксановодном растворителе. Значения λ_0, найденные обычным методом, соответственно равны 255 Ω^{-1} *см*^{2} и 70 Ω^{-1} *см*^{2}. Константы диссоциации вычислены путем экстраполяции $\lg K - \sqrt{\alpha c}$. Таким образом найденные значения констант диссоциации в воде и диоксановодном растворителе равны; $0{,}309 \cdot 10^{-4}$ и $0{,}38 \cdot 10^{-4}$.

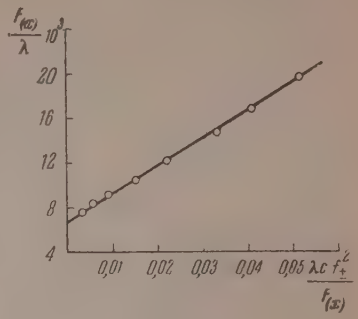


Рис. 2. Зависимость $F(x)/\lambda$ от $\lambda c f_{\pm}^2 / F(x)$

Обсуждение результатов

Проведенные нами измерения константы электролитической диссоциации роданистого аллилпиридиния и роданистого аллилдиэтиламида никотиновой кислоты в различных растворителях указывают на то, что

Таблица 4

Растворитель	D^{20}	$K \cdot 10^4$		
		$C_5H_5N \cdot C_3H_5NCS$	$(C_5H_{11})_4NJ$	$(CH_3)_4NCNS$
Пиридин	12,5	1,55		
Вода	81	0,338		
Вода + C_2H_5OH (50 мол. %)	50	2,75		
Вода + C_2H_5OH (80 мол. %)	35	6,31		
Этиловый спирт	24,3	79,4	50	—
Диоксановодный (33 мол. %)	50	2,42		
Диоксановодный (47 мол. %)	35	3,02		
Метиловый спирт	31,5	159,0	144	148

изучаемые вещества в пиридине, в воде, в водно-спиртовых и водно-диоксановых растворителях представляют собой электролиты средней силы с константой диссоциации, равной от $0{,}34 \cdot 10^{-4}$ до $6{,}31 \cdot 10^{-4}$ (т. е. близки по своей силе к водным растворам муравьиной кислоты).

В абсолютных этиловом и метиловом спиртах изучаемые электролиты диссоциируют во много раз сильнее, приближаясь к сильным электролитам ($K_{CH_3OH} = 1{,}52 \cdot 10^{-2}$).

Уместно будет указать, что П. Вальден [8] также изучал электролитическую диссоциацию аналогичных соединений, т. е. йодистого тетраметиламмония $(CH_3)_4NJ$, роданистого тетраметиламмония $(CH_3)_4NCNS$,

йодистого тетраамиламмония $(C_5H_{11})_4NJ$ и многих других электролит подобного типа в различных неводных растворителях. Правда, он вычислял константы их электролитической диссоциации. Но если во пользоваться его данными и вычислить константы диссоциации по ура нению Оствальда, то получим данные, для сравнения приведенные табл. 4. Эти величины весьма близки к нашим.

Наши измерения показывают, что в воде, водно-спиртовых и ди ксано-водных растворителях не наблюдается прямой пропорциональнос между величиной диэлектрической постоянной среды и ее «диссоциру щей силы» (правило Томсона-Нернста). Так, например, в водно-спи товых растворах константа увеличивается с уменьшением диэлектр ческой постоянной растворителя (табл. 4). То же самое, только в мен шей степени, наблюдается в водно-диоксановых растворителях.

Как видно из данных наших измерений, константы диссоциации род нистого аллилпиридиния и роданистого аллилдиэтиламида никотинов кислоты, измеренные в воде и в водно-диоксановом растворителях, оче близки. Это свидетельствует о том, что усложнение изучаемого нами о ганического катиона мало влияет на величину константы диссоциац («силу» электролита).

Выводы

1. Измерены методом электропроводности константы электролит ческой диссоциации роданистого аллилпиридиния в воде, метиловом этиловом спиртах, в пиридине, в диоксано-водном и спирто-водном ра творителях.

Измерена константа диссоциации роданистого аллилдиэтиламида н котиновой кислоты в воде и диоксано-водном растворителе.

2. Показано, что исследуемые вещества в указанных растворител являются электролитами средней силы, а в абсолютном метиловом и эт ловом спиртах приближаются к сильным.

Медицинский институт
Львов

Поступила
21.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Мискиджьян и Ф. Н. Козленко, Сообщ. о научных работ членов Всесоюзн. химич. общ. им. Д. И. Менделеева, вып. 1, 37, 1953.
2. С. П. Мискиджьян. Ж. общ. химии, 23, 1046, 1956.
3. С. П. Мискиджьян, Ж. общ. химии, 27, 1755, 1957.
4. С. С. Кирилюк и С. П. Мискиджьян, Ж. физ. химии, 31, 1614, 195
5. С. Глесстон, Введение в электрохимию, ИИЛ, М., 1951.
6. Fuoss, Kraus, J. Amer. Chem. Soc., 55, 2387, 1933.
7. Справочник физических, химических и технологических констант, т. IV, стр. 29
8. П. Вальден, Изв. Импер. АН, № 10, 1913.

ELECTROLYTIC DISSOCIATION OF SOME ALLYLAMINE THIOCYANATES IN VARIOUS SOLVENTS

S. S. Kirilyuk and *S. P. Miskidzh'yan (L'vov)*

Summary

The electrolytic dissociation constants of allylpyridine thiocyanate in water, meth and ethyl alcohols, pyridine and dioxane-water and alcohol-water solvents hav been measured by means of the electroconductivity method. The dissociation constant allyldiethylnicotineamide has been measured in water and dioxane-water solvents

The above substances in the aforementioned solvents are average strength electr lytes, approaching the class of strong ones in absolute methyl and ethyl alcohols.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т XXXIII 1959 № 12

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ЦИС-ТРАНС-ИЗОМЕРИИ ТИОИНДИГОИДОВ

Г. М. Оксенгендлер и Э. П. Гендриков

Явление цис-транс-изомерии тиоиндигоидов и фотоизомеризация ледних в растворе описаны Уайменом и Броудом [1, 2]. Уаймен с вторами объясняют более высокую окраску цис-формы тиоиндигоидов лонением этой формы от копланарности, происходящим, во-первых, а взаимного отталкивания одноименных зарядов атомов кислорода бонильных групп и атомов серы и, во-вторых, потому, что атомы серы к же как и атомы кислорода карбонилов) в соответствие с величинами их эффективных радиусов не могут разместиться в одной плоскости [3]. Однако эти авторы почти не исследовали влияния строения тиоиндидов на их свойства при цис-транс-изомерии. В частности, не рассмотрен рос влияния заместителей в молекуле тиоиндиго на окраску транс-цис-форм тиоиндигоидов.

Между тем из данных, приведенных в статьях [1, 2], можно сделать еделенные выводы, не отмеченные авторами. В табл. 1 мы приводим ожения максимумов первых абсорбционных полос цис- и транс-форм девяти 2,2′-бистионафтениндигоидов в бензольном растворе. Эти ичины взяты нами из статей [1, 3].

Таблица 1

Влияние заместителей на спектры поглощения изомерных форм тиоиндигоидов

Производное тиоиндиго	$\lambda_{транс}$ mμ	$\lambda_{цис}$, mμ	$\lambda_{транс}-\lambda_{цис}$, mμ	$\Delta\lambda_{транс}$, mμ	$\Delta\lambda_{цис}$, mμ
4,4-диметил-6,6′-дихлор-	538	483	55	—8	—2
6,6′-диэтокси-	515	458	57	—31	—27
5,5′-дибром-	526	467	59	—20	—18
6,6′-диэтокситиоиндиго	546	485	61	0	0
Бис-4,5 бенз-	562	500	62	16	15
5,5′-дихлор-4,4′, 7,7′-тетраметил-	568	505	63	22	20
5,5′-дихлор-7,7′-диметил-	565	500	65	19	15
4,4′, 5,5′, 7,7′-гексахлор-	564	493	71	18	8
5,5′, 7,7′-тетраметил-	564	491	73	18	6

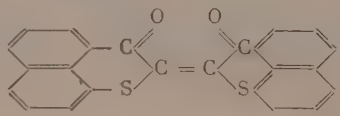
Данные, систематизированные в табл. 1, показывают, что, во-первых, зница между положениями максимумов поглощения цис- и транс-форм $_{ранс} - \lambda_{цис}$) незамещенного тиоиндиго составляет 61 mμ и что заместили, сопряженные с атомами серы, т. е. находящиеся в положениях 5 (или) 7, увеличивают эту разницу; так, для 5,5′, 7,7′-тетраметилтиодиго $\lambda_{транс} - \lambda_{цис}$ равна 73 mμ. Заместители (CH_3—, Cl —, C_2H_5O —), пряженные с карбонильной группой, уменьшают $\lambda_{транс} - \lambda_{цис}$. Так, для 5′-диэтокситиоиндиго эта величина составляет 57 mμ. Во-вторых, вве-

дение в любое место молекулы тиоиндиго заместителей, как прави больше смещает максимум поглощения транс-формы, чем цис-формы (Δ Действительно, для 5,5′-, 7,7′-тетраметилтиоиндиго $\Delta\lambda_{транс}$ равна 18 м а для цис-формы эта величина составляет лишь 6 mμ.

Первая из этих замеченных нами закономерностей объясняется, роятно, тем, что введение заместителей в молекулу тиоиндиго привод к различному изменению зарядов на атомах кислорода карбонильн групп и на атомах серы в зависимости от места вступления заместителе Вследствие этого усиливается или ослабляется взаимное отталкиван этих атомов, что ведет к большей или меньшей некопланарности цис-фо мы молекулы и к изменению цвета последней.

Дальнейшим подтверждением правильности такой точки зрения явл ется упомянутое выше неодинаковое влияние заместителей на положен максимумов поглощения транс- и цис-форм симметричных тиоиндиго дов.Это явление, надо полагать, обусловлено тем, что в выведенной копланарности цис-форме сопряжение заместителя со всей хромофорн системой частично нарушено. Поэтому чем больше некопланарность м лекулы симметричного тиоиндигоида в цис-форме, тем слабее относ тельное влияние заместителя на цис-форму по сравнению с влияние на транс-форму (сопряжение между обеими частями молекулы все бол нарушается).

В связи с изложенным выше представляло интерес исследовать фот изомеризацию симметричного тиоиндигоида — перинафттиоиндиго (1 в основе строения которого находится уже не тиофеновый, а тиопиран вый, шестичленный гетероцикл. Согласно построенной нами модели ци формы молекулы этого вещества



(1

оба атома серы последнего, в отличие от тиоиндиго [3], размещаются плоскости без перекрытия ван-дер-ваальсовских оболочек. Перекрыти соответствующих оболочек атомов кислорода приблизительно такое же как и у тиоиндиго. Перинафттиоиндиго было получено из 1,8-аминонафтой ной кислоты по известному способу [4]. Навеску красителя растворял при 50—65° С на рассеянном солнечном свете.

Спектры поглощения охлажденных до комнатной температуры растворов перинафттоиндиго определялись на саморегистрирующем спектрофотометре СФ-2М. Облучение растворов этого красителя производилось в фотоколориметре ФЭК-М с использованием осветительной системы и светофильтров, имеющихся в этом приборе, при 23—26° С.

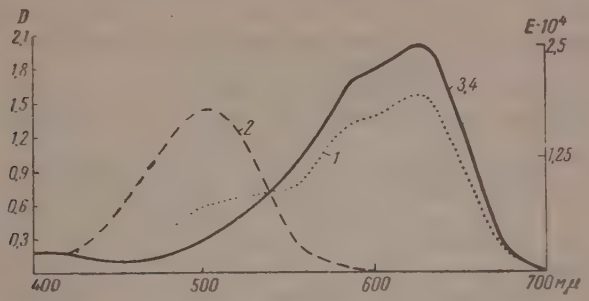
При облучении растворов красителя красным светом первоначальный синий цвет раствора через час-полтора становится розовым. При этом (рисунок) спектр, первоначально имеющейся в растворе транс-формы, совершенно исчезает, и появляется спектр цис-формы, как легко видеть, совершенно свободной от присутствия транс-формы. Отметим при этом, что Уайменом и Броудом совершенно чистая цис-форма тиоиндиго ни в растворе, ни при хроматографическом разделении изомеров получена не была. Это признали недавно Уаймен и соавторы [3].

При выливании в воду диоксановых растворов перинафтиоиндиго, облученных красным светом до исчезновения транс-формы, мы получили чистую цис-форму этого тиоиндигоида в виде розовых кристаллов, не изменяющих своего цвета при стоянии на рассеянном солнечном свете. Для этого вещества $\lambda_{макс}$ равна 502 mμ в бензоле; $E_{макс} = 1{,}8 \cdot 10^4$.

Фотоизомеризация полностью обратима: при облучении раствора твердой цис-формы синим светом последняя нацело и количественно перехо-

в транс-форму. Новое облучение красным светом полученной таким образом транс-формы опять количественно превращает последнюю в цис-форму.

Мы исследовали также влияние различных растворителей на положение максимумов поглощения обеих форм. Уймен и Броуд считают, что



Спектры поглощения перинафттиоиндиго. 0,61 *мг* красителя на 100 *мл* бензола; длина кюветы 5,009 *см*. *а* — исходный раствор; *б* — после облучения раствора *а* 1 ч. 20 м. красным светом; *в* — после облучения раствора *а* 15 мин. синим светом; *г* — после облучения раствора *б* 1 ч. 40 м. синим светом

батохромное смещение первых абсорбционных полос обеих изомерных форм тиоиндигоидов в хлороформе, — по сравнению с бензолом, — обусловлено полярностью растворителя (хлороформа) [2].

Полученные нами данные (табл 2) не подтверждают такого объяснения. Как видно, полярный ацетон по сравнению с бензолом вызывает гипсохромный сдвиг этих полос.

Таблица 2

Влияние растворителей на спектр поглощения перинафттиоиндиго

Характерные величины спектра	Бензол	Диоксан	Ацетон	CCl_4	Хлорбензол
$\lambda_{макс,\ транс}$, mμ	624	616	614	625	630
$E_{макс,\ транс}$	$2,6 \cdot 10^4$	—	—	—	—
$\lambda_{макс,\ цис}$, mμ	502	500	500	500	509
$E_{макс,\ цис}$	$1,8 \cdot 10^4$	—	$1,8 \cdot 10^4$	—	$1,8 \cdot 10^4$
Изоэлектрическая точка, mμ	537	534	532	533	542

Полный переход в растворе транс-формы в цис-форму позволил впервые точно установить соотношение между молекулярными коэффициентами поглощения этих форм. Это соотношение (в бензольном растворе) оказалось равным 1,4.

В случае перинафттиоиндиго, не принадлежащего к ряду 2,2′-бисфенонафтениндигонов, $\lambda_{транс} - \lambda_{цис}$ составляет в бензольном растворе 22 mμ, т. е. необычно большую величину.

Проведенное нами исследование фотоизомеризации перинафттиоиндиго показывает, что этот тиоиндигоид представляет яркий и характерный пример цис-транс изомерии.

Факт получения обеих изомерных форм этого соединения указывает на то, что для выхода цис-формы молекулы тиоиндигоида из копланарности достаточно уже стерического взаимодействия обоих атомов кислорода карбонильных групп.

Выводы

1. Электронодонорные заместители в молекуле 2,2′-бистионафтен дигоидов, сопряженные с карбонильными группами, уменьшают, а пряженные с атомами серы — увеличивают разницу между максимум поглощения транс- и цис-форм этих тиоиндигоидов.

2. Введение в любое место молекулы 2,2′-бистионафтениндигоі электронодонорного заместителя больше смещает максимум поглощен транс-формы, чем цис-формы.

3. Предлагается объяснение этим явлениям, основанное на в можном изменении некопланарности цис-форм 2,2′-бистионафтенин гоидов.

4. Исследована фотоизомеризация бис-(перинафтотиопиран-2)-и диго (перинафттиоиндиго). Найдено, что при облучении растворов это вещества происходит количественное превращение транс-формы пер нафттиоиндиго в цис-форму, и обратно.

5. Впервые получена в чистом виде (в кристаллическом состоянии в растворе) цис-форма тиоиндигоида — перинафттиоиндиго.

Поступила
4.V.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Wyman, W. Brode, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1487, 1951.
2. W. Brode, G. Wyman, J. Res. Nat. Bur. Standards, 47, 170, 1951.
3. D. Rogers, J. Margerum, G. Wyman, J. Amer. Chem. Soc.,79, 246 1957.
4. P. Friedländer, N. Woroshzow, Ann., 388, 1, 1912.

STUDIES IN THE CIS-TRANS ISOMERISM OF THIOINDIGOIDES

G. M. Oksengendler and *E P. Hendrikov* (*Rubeshnoe*)

Summary

Electron donor substituents in the molecules 2,2′-bisthionaphtheneindigoides co jugated with the carbonyl groups lower and with sulfur atoms raise the difference betwe the maximums of absorption of the cis and trans forms of the molecule. The incorpor tion of an electron donor substituent in any place in the molecule shifts the absorptio maximum of the trans form more than that of the cis form. The effects are explained on t basis of possible changes in the non-coplanarity of the latter. In a study of bis-(perinap thothiopyran-2)-indigo (perinaphthioindigo) it has been found that on irradiation of th substance a quantitative transition of the trans to the cis form takes place and vice ve sa. The cis form of the thioindigoide — perinaphthothioindigo has for the first time bee obtained in the pure state both as crystals and in solution.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXIII 1959 № 12

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В БЕЗВОДНОЙ УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ДИССОЦИАЦИИ КИСЛОТ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛ

А. М. Шкодин и Л. И. Каркузаки

В растворах электролитов, особенно в растворителях с низкими диэлектрическими проницаемостями протекают сложные процессы взаимодействия между растворителем и частицами растворенного электролита.

Согласно Н. А. Измайлову [1, 2] взаимодействие электролита с растворителем характеризуется рядом сопряженных равновесий, характеризующихся константами этих равновесий:

$$KA + nM \rightleftarrows KAMn, \qquad K^*_н = \frac{a^*_{KA}}{a^*_{KAMn}}, \tag{1}$$

$$KAMn + mM \rightleftarrows K^+_c + A^-_c, \qquad K_д = \frac{a^*_{K^+_c} \cdot a^*_{A^-_c}}{a^*_{KAMn}}, \tag{2}$$

$$K^+_c + A^-_c \rightleftarrows K^+_c A^-_c, \qquad K^{-1}_{ac} = \frac{a^*_{K^+_c} \cdot a^*_{A^-_c}}{a^*_{K^+_c A^-_c}}. \tag{3}$$

В результате первого процесса образуется продукт присоединения растворителя M к веществу KA. Это равновесие характеризуется константой нестойкости $K^*_н$.

Продукт присоединения $KAMn$ под влиянием дальнейшей сольватации диссоциирует на ионы. Это равновесие характеризуется константой диссоциации $K_д$.

В растворителях с низкими диэлектрическими проницаемостями уже при малых концентрациях, а в растворителях с высокими диэлектрическими проницаемостями при больших концентрациях происходит ассоциация ионов в ионные пары.

Обычная константа диссоциации $K_{об}$ в общем случае определяется константами всех равновесий:

$$K_{об} = \frac{K_д}{1 + K^*_н + K_{пр}} \tag{4}$$

где константа превращения $K_{пр} = K_д K^{-1}_{ac}$.

В зависимости от свойств растворенного вещества и растворителя могут осуществляться все или только часть указанных равновесий. В последнем случае выражение для обычной константы диссоциации упрощается [2].

Предложенная Н. А. Измайловым схема процессов, происходящих в растворах электролитов, теперь стала общепризнанной [3].

Безводная уксусная кислота, как растворитель с низкой диэлектрической проницаемостью ($\varepsilon = 6{,}16$) и ярко выраженными кислотными свойствами представляет большой интерес для изучения кислотно-основных равновесий. Хотя этот растворитель давно интересует химиков, константы диссоциации электролитов в нем стали появляться в литературе лишь в последние годы.

В работах Кольтгофа и Брукенштейна [4—6] рассмотрены кислотно-основные равновесия в безводной уксусной кислоте. При этом авторы, аналогично Н. А. Измайлову, диссоциацию кислоты представляют такой схемой:

$$HA \underset{(I)}{\rightleftarrows} H^+ A^- \underset{(II)}{\rightleftarrows} H^+ + A^-$$

Константу первого равновесия Кольтгоф и Брукенштейн называют констант ионизации (константа превращения по Н. А. Измайлову), а константу второ равновесия — константой диссоциации ионной пары.

Равновесие между ионами и недиссоциированными молекулами кислоты Кольтгофу и Брукенштейну дается выражением:

$$K_{HA} = \frac{a_{H^+}\, a_{A^-}}{a_{HA^+}\, a_{H^+A^-}} \text{ или } K_{HA} = \frac{K_i K_d}{1 + K_i},$$

Индикаторным методом Кольтгоф и Брукенштейн [4] определили константы ио зации, диссоциации и общую константу хлористоводородной кислоты в уксус кислоте. В другой работе [6] эти же авторы методом электродвижущих сил оп делили обычные константы диссоциации хлорной, серной и толуолсульфоновой к слот. При этом HCl бралась в качестве стандарта при определении E_0. Следо тельно, в этом случае надежность констант диссоциации $HClO_4$ и H_2SO_4 опреде ется надежностью константы HCl.

Как показывают исследования [4,6] сильные в воде минеральные кислоты в безв ной уксусной кислоте становятся слабыми и очень слабыми:

$$pK_{HClO_4} \approx 5, \text{ а } pK_{HCl} \approx 9.$$

Если воспользоваться подобными значениями констант и экспериментальны коэффициентами активности $\gamma_{эксп}$ для определения степени диссоциации α на т основании [7], что

$$\gamma_{эксп} = \gamma_i \alpha; \quad K = \frac{\alpha^2 \gamma_i^2 c}{1-\alpha} = \frac{\gamma_{эксп}^2 c}{1-\alpha}; \quad \alpha = 1 - \frac{\gamma_{эксп}^2 c}{K},$$

где γ_i—ионные коэффициенты активности, то оказывается, что степени диссоциации рицательны. Следовательно, литературные значения констант диссоциации находят в противоречии с коэффициентами активности. Последние тщательно определены Х лом и Хестоном [8] для HCl и рассчитаны Ла-Мером и Эйхельбергером [9] по данн Гутчисона и Чандли [10] для H_2SO_4. К обсуждению надежности их мы вернемся поз

Кроме того, произведенные одним из нас расчеты констант из электропроводности данным Кольтгофа и Вилмана [11] привели к pK значительно ниже литературных.

По этой причине мы определили константы диссоциации кислот HCl, H_2SO_4 и HC в безводной уксусной кислоте методом электродвижущих сил, применяя цепи с пере сом и без переноса. Полученные результаты приведены ниже.

Экспериментальная часть

Безводная уксусная кислота готовилась из перегнанной с $KMnO_4$ ледяной укс ной кислоты многократным вымораживанием и последующей перегонкой в аппара на шлифах без доступа влаги воздуха. Готовая уксусная кислота имела т. пл. 16, Пиридин — свежеперегнанный продукт с т. кип. 115,6°.

Раствор HCl готовился насыщением уксусной кислоты газообразным HCl, пол чавшимся по реакции $H_2SO_4 + 2NaCl = 2HCl + Na_2SO_4$; далее полученный раст разбавляли до нужной концентрации. Концентрация исходного раствора устанав валась потенциометрическим титрованием раствором пиридина в уксусной кисло

Растворы H_2SO_4 готовились из химически чистой концентрированной серной к лоты. Внесенное с H_2SO_4 в исходный раствор небольшое количество воды связывал уксусным ангидридом по расчету.

Так же были приготовлены растворы $HClO_4$.

Для определения констант диссоциации указанных кислот с помощью цепей с пер носом использовался метод кривых потенциометрического титрования. Титрование пр изводилось на ламповом потенциометре. Основанием служили растворы пиридина уксусной кислоте; концентрация основания была во всех случаях в 10 раз больше к центрации титруемой кислоты, так что объем раствора при титровании увеличивал незначительно.

Ячейка представляла собой следующую цепь:

$$Pt \mid \underset{\text{хингидрон}}{HA} \mid KCl\,(\text{нас}) \mid AgCl,\ Ag.$$

Хлорсеребряный электрод изолировался — помещался в трубку, имевшую на к це шлиф. Контакт осуществлялся через шлиф. В трубку наливался насыщенный р твор KCl в уксусной кислоте. На рис. 1 изображен сосуд для титрования.

Применимость хингидронного электрода в уксусной кислоте была показана в раб тах Томичека [12] и в ряде наших работ [13, 14].

Таким путем были получены кривые потенциометрического титрования кислот разных концентраций 0,5—0,0004.

Кривые потенциометрического титрования дают возможность вычислить pK кислоты несколькими способами. Мы воспользовались двумя из них.

1. По Гендерсону для полунейтрализованного раствора

$$pK = pH - \lg \frac{c_C}{c_{HA}} \frac{\gamma_{\pm C}}{\gamma_{HA}} \qquad (7)$$

где c_C — концентрация соли и c_{HA} — концентрация кислоты полунейтрализованного раствора, а $\gamma_{\pm C}$ и γ_{HA} — коэффициенты активности соответственно. Коэффициент активности молекул недиссоциированной кислоты γ_{HA}, как незаряженных частиц, равен единице. Отношение коэффициентов активности $\gamma_{\pm C}/\gamma_{HA}$ не равно единице, но с разведением стремится к единице. Поэтому при экстраполяции полученных значений pK на бесконечно большое разведение эта ошибка расчета устраняется. В водных растворах полагают, что соль полностью диссоциирована. В безводной уксусной кислоте соль находится в виде мономерных сольватированных ионов и в виде сольватированных ионных пар $K^+A^- \rightleftarrows K^+ + A^-$.

Рис. 1. Сосуд для титрования: *1* — платиновый электрод, *2* — хлорсеребряный электрод

Поэтому уравнение (7) следует записать так:

$$pK = pH - \lg \frac{\alpha_C}{(1-\alpha)_{HA}} \frac{\gamma_{\pm C}}{\gamma_{HA}}. \qquad (8)$$

Член $\lg[\alpha_C/(1-\alpha)_{HA}]$ можно учесть, как это сделано нами ниже.

Таким образом для полунейтрализованных растворов задача определения pK сводится к определению pH.

pH буферного полунейтрализованного раствора определялось из значений потенциалов $E_б$ буферного раствора и потенциала $E_н$ небуферного раствора (в начале кривой титрования):

$$pH_б = pH_н - \frac{E_б - E_н}{0{,}059}. \qquad (9)$$

$pH_н$ небуферного раствора вычислялось как $-\lg a = -\lg c\gamma$. Коэффициенты активности HCl и H_2SO_4 определены Хеллом и Хестоном [8] и Ламером и Эйхельбергером [9].

Коэффициенты активности $HClO_4$ неизвестны. Поэтому мы $pH_б$ для хлорной кислоты вычисляли из данных для HCl, полученных с такой же цепью, т. е.

$$Pt \left| \begin{matrix} HCl\left(\frac{1}{2}c\right) \\ PyHCl\left(\frac{1}{2}c\right) \\ \text{хингидрон} \end{matrix} \right| \begin{matrix} HClO_4\left(\frac{1}{2}c\right) \\ PyHClO_4\left(\frac{1}{2}c\right) \\ \text{хингидрон} \end{matrix} \left| Pt \right.$$

$$pH_б^{HCl};\ E_1 \quad pH_б^{HClO_4};\ E_2$$

$$pH_б^{HClO_4} = pH_б^{HCl} - \frac{E_1 - E_2}{0{,}059} \qquad (10)$$

$pH_б^{HCl}$ определено, как описано выше.

Полученные таким путем константы диссоциации при различных концентрациях экстраполировались на нулевую концентрацию. На рис. 2

показаны соответствующие кривые и значения pK при нулевой концентрации.

2. Кривые титрования можно использовать для расчета констант по методу Кильпи [15, 16] или Грюнвальда [17].

Мы неоднократно для расчета pK по кривым титрования пользовались уравнением Роллера [18],

$$E = 200\sqrt{\frac{K_i}{K_c}}\sinh/\Delta, \qquad (11$$

где E — ошибка титрования; мы приняли ее равной 1%, K_i — ионное произведение среды; K — константа диссоциации кислоты, c — концентрация соли, равная начальной концентрации кислоты; $\Delta = \delta \cdot 0{,}158$,

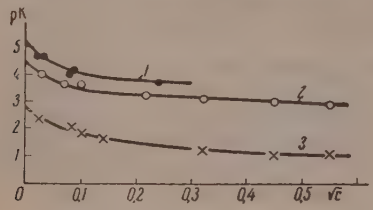


Рис. 2. Экстраполяция pK кислот на нулевую ионную силу (данные цепей с переносом): *1* — HCl; *2* — H_2SO_4; *3* — $HClO_4$;

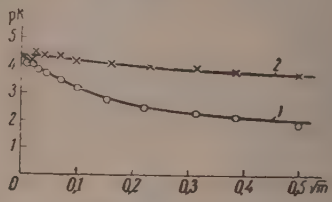


Рис. 3. Экстраполяция pK серной кислоты на нулевую ионную силу (данные цепи без переноса)

δ — скачок потенциала, соответствующий 1%, т. е. разность между потенциалом в точке нейтрализации $E_{100\%}$ и потенциалом, соответствующим 99% оттитрованной кислоты $E_{99\%}$.

Расчет по Роллеру при правильном значении K_i — ионного произведения среды и при небольших разведениях дает результаты, хорошо совпадающие с расчетами по электропроводности растворов.

В литературе известно несколько значений pK_i безводной уксусной кислоты: 15; 14,5; 12,6; 10,28. В другом сообщении мы подробно обсуждаем эти значения pK_i и приводим найденное нами с помощью цепей без переноса значение $pK_i = 10{,}2$, совпадающее с значением Кильпи [19]. При расчете по Роллеру мы воспользовались $pK_i = 10{,}3$. В табл. 2 приведены средние результаты.

Константу диссоциации серной кислоты мы еще определили с помощью цепи без переноса с буферным полунейтрализованным раствором серной кислоты

$$Pt\,(H_2)\left|\begin{matrix} H_2SO_4\,(c) \\ Py\cdot H_2SO_4\,(c) \end{matrix}\right|Hg_2SO_4,\ Hg$$

где $Py \cdot H_2SO_4$ — пиридиновая соль серной кислоты.

В табл. 1 приведены полученные значения э. д. с. этой цепи при различных концентрациях c.

Как и в случае цепей с переносом, задача определения pK кислоты сводится к определению pH буферного раствора.

Для этого мы воспользовались э.д.с. небуферной цепи, измеренными Гутчисоном и Чандли [10], т. е. использовали двойную цепь:

$$Pt\,(H_2)\,|\,H_2SO_4\,(c)\,|\,Hg_2SO_4,\ Hg;\ Hg,\ Hg_2SO_4\left|\begin{matrix} H_2SO_4\ (c) \\ Py\cdot H_2SO_4(c) \end{matrix}\right|(H_2)\,Pt$$

$$E_н;\ pH_н = -\lg c\gamma\ \ E_б;\ pH_б$$

Таблица 1

c	$\sqrt{c}$	$E_б$	$E_н$	$pK_н$	$pK_б$
0,5	0,707	0,475	0,458	1,90	1,62
0,25	0,50	0,484	0,470	2,08	1,85
0,15	0,387	0,486	0,479	2,26	2,16
0,10	0,316	0,490	0,484	2,38	2,28
0,05	0,224	0,499	0,493	2,58	2,48
0,025	0,158	0,506	0,504	2,78	2,75
0,01	0,10	0,508	0,518	3,00	3,16
0,005	0,0707	0,510	0,528	3,15	3,45
0,002	0,0447	0,512	0,538	3,29	3,73
0,001	0,0316	0,516	0,544	3,40	3,87
0,0005	0,0224	0,519	0,547	3,46	3,97
0,0001	0,01	0,525	0,553	3,54	4,01

$pH_н$ небуферных растворов находился с помощью коэффициентов активности, рассчитанных Ламером и Эйхельбергером [9] по упомянутым выше измерениям Гутчисона и Чандли. $pH_б$ буферного раствора находился по формуле

$$pH_б = pH_н - \frac{E_б - E_н}{0{,}059}.$$

Полученные таким путем концентрационные значения $pK = pH_б$ (см. табл. 1) экстраполированы (кривая *1* рис. 3) на нулевую ионную силу.

Таблица 2

pK минеральных кислот в безводной уксусной кислоте

Кислота	pK		
	цепь с переносом		цепь без переноса
	по уравнению Гендерсона	по Роллеру	
HCl	5,2	5,0	—
H_2SO_4	4,3	4,1	4,25
$HClO_4$	2,7	2,9	—

На основании предыдущих исследований можно полагать, что константы диссоциации солей и кислот близки между собой. Положив pK серной кислоты и пиридиновой соли этой кислоты равным 4,2, можно найти $\alpha = \sqrt{K/c}$ и учесть член $\lg[\alpha_c/(1-\alpha)_{HA}]$. Так построена кривая *2* на рис. 3. Она почти параллельна оси абсцисс и стала бы параллельной, если учесть еще $\lg(\gamma_{\pm C}/\gamma_{HA})$. Продолжение кривой *2* до нулевой концентрации дает значение, весьма близкое к $pK = 4{,}3$.

Таким образом pK серной кислоты на основании измерений цепи без переноса оказалось равным 4,25 и совпадает с величиной, полученной из кривых титрования.

Обсуждение результатов

Полученные нами константы диссоциации минеральных кислот HCl, H_2SO_4 и $HClO_4$ на несколько порядков больше литературных значений. Но соотношение в силе кислот остается прежним: по силе кислоты располагаются в ряд $HClO_4 > H_2SO_4 > HCl$, совпадающий с рядом Ганча и Лангбейна [20] и Кольтгофа и Вилмана [11]; ΔpK наших значений

и литературных также сохраняются, т. е. безводная уксусная кислота дифференцирует [13, 14] силу минеральных кислот.

Надежность наших значений pK определяется надежностью коэффициентов активности, так как мы их использовали в своих расчетах. Надежность же коэффициентов активности при отсутствии экспериментальных ошибок при определении э. д. с. (мы это исключаем), определяется надежностью экстраполяции E_0. При определении E_0 цепи Pt(H)|H_2SO_4| Hg_2SO_4, Hg Ламер и Эйхельбергер использовали предельный закон Дебая и уравнение Гронвелла, Ламера и Сэндведа. В пределе, т. е. при нулевой концентрации оба уравнения приводят к одному и тому же значению $E_0 = 0{,}338$. Этого достаточно, чтобы считать E_0 правильным. Кроме того, уравнение Гронвелла, Ламера и Сэндведа очень хорошо передает экспериментальную кривую зависимости э. д. с. от $\sqrt{c}$ вплоть до концентраций, при которых по данным электропроводности образуются ионные тройники.

При определении E_0 для цепи

$$\mathrm{Pt}\left|\begin{matrix}\mathrm{HCl}\\ \text{хлоранил}\end{matrix}\right|\mathrm{AgCl,\ Ag}$$

Хестон и Хелл воспользовались уравнением Гронвелла, Ламера и Сэндведа, что также не вызывает сомнений.

Что же касается литературных значений pK кислот в безводной уксусной кислоте, определенных по электропроводности, то надежность их определяется надежностью определения λ_0. В другом сообщении будет показано, что литературные значения λ_0 произвольны. Наши расчеты λ_0 и pK приводят к значениям, которые мы получили здесь методом электродвижущих сил.

Выводы

1. Методом электродвижущих сил цепей с переносом и без переноса определены константы диссоциации хлористоводородной, серной и хлорной кислот в безводной уксусной кислоте.

2. Получено $pK_{HCl}=5{,}3$; $pK_{H_2SO_4}=4{,}25$; $pK_{HClO_4}=2{,}7$. Эти значения pK на 2—3 порядка ниже литературных данных. Обсуждена надежность полученных результатов. Как и по данным электропроводности минеральные кислоты по своей силе в безводной уксусной кислоте располагаются в ряд: $HClO_4 > H_2SO_4 > HCl$.

3. Полученные нами значения pK показывают, что сильные в воде минеральные кислоты в безводной уксусной кислоте оказываются средней силы и слабыми, тогда как по прежним представлениям они оценивались как слабые и очень слабые.

4. Константы диссоциации указывают на дифференцирующее действие уксусной кислоты по отношению к минеральным кислотам.

Харьковский государственный университет им. А. М. Горького

Поступила 8.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Измайлов, Ж. физ. хим., 24, 321, 1950.
2. Н. А. Измайлов, Тр. хим. фак. и Института химии Харьковского университета, 18, 25, 1957.
3. А. И. Шатенштейн, Успехи химии, 24, 377, 1954.
4. I. M. Kolthoff and S. Bruckenstein, J. Amer. Chem. Soc. 78, 1, 1956.
5. S. Bruckenstein and I. M. Kolthoff, J. Amer. Chem. Soc. 78, 10, 1956.
6. S. Bruckenstein and I. M. Kolthoff, J. Amer. Chem. Soc. 78, 2974, 1956.
7. Н. А. Измайлов, В. В. Александров, Е. Ф. Иванова. Тр. хим. фак. и Института химии Харьковского университета, 18, 5, 1957.

B. O. Heston and N. F. Hall. J. Amer. Chem. Soc., 56, 1462, 1934.
V. La Mer and W. C. Eichelberger, J. Amer. Chem. Soc. 54, 2763, 1932.
. Hutchison and Chandlee, J. Amer. Chem. Soc. 53, 2881, 1931.
. I. M. Kolthoff and A. Willman, J. Amer. Chem. Soc. 56, 1007, 1934.
. O. Tomicek a. A. Heyrowsky. Chem-Listy 44, 169, 1950.
. А. М. Шкодин и Н. А. Измайлов, Ж. общ. химии, 20, 38, 1950.
. А. М. Шкодин, Н. А. Измайлов и Н. П. Дзюба. Тр. Института химии Харьковского университета, 9, 163, 1951.
. S. Kilpi and A. Meretoja, Z. phys. Chem. 179, 371, 1936.
. S. Kilpi, J. Amer. Chem. Soc. 74, 5296, 1952.
. E. Grunwald, J. Amer. Chem. Soc., 73, 4934, 1951.
. Roller, J. Amer. Chem. Soc,. 54, 4795, 1930.
. S. Kilpi und A. Puranen, Z. phys. Chem. 187, 273, 1940.
. A. Hantzsch und W. Langbein, Z. anorg. Chem. 204, 193, 1932.

ACID — BASE EQUILIBRIUM IN ANHYDROUS ACETIC ACID

I. DETERMINATION OF THE DISSOCIATION CONSTANTS OF ACIDS BY THE ELECTROMOTIVE FORCE METHOD

A. M. Shkodin and *L. I. Karkuzaki (Kharkov)*

Summary

The dissociation constants of hydrochloric, sulfuric and perchloric acids have been etermined by the method of emf measurement of cells with and without transfer. The alues $pK_{HCl} = 5.3$, $pK_{H_2SO_4} = 4.25$ and $pK_{HClO_4} = 2.7$ were obtained. The pK va- ies are by 2—3 orders lower than published data. A discussion has been made of the liability of the results.

As in accordance with the electroconductivity data the acids arrange themselves in e following order in conformity with their strength in anhydrous acetic acid: $HClO_4 > H_2SO_4 > HCl$.

The values of pK obtained show that strong mineral acids in water are of moderate rength or weak in anhydrous acetic acid, whereas on the average they were evaluated s weak and very weak.

The dissociation constants point out to a differential action of the acetic acid on the ineral acids.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 2

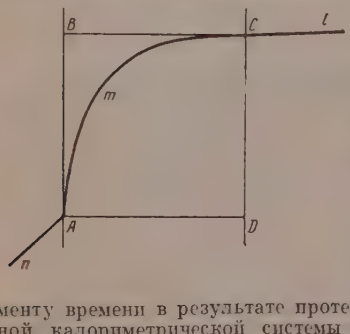
МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

О РАСЧЕТЕ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО ОПЫТА ПРИ НАЛИЧИИ В ГЛАВНОМ И КОНЕЧНОМ ПЕРИОДАХ ЕГО ПОБОЧНЫХ ПРОЦЕССОВ С ПЕРЕМЕННОЙ СКОРОСТЬЮ ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЯ

А. Ф. Воробьев

В работе В. П. Колесова и С. М. Скуратова [1] рассмотрено влияние на результаты расчета калориметрического опыта побочного теплового процесса, идущего с постоянной скоростью в главном и конечном периодах опыта. В настоящей работе рассматривается случай, когда в главном и конечном периодах калориметрического опыта имеют место побочные процессы, причем количество тепла, выделяющееся в результате протекания этих процессов, изменяется с течением времени пропорционально количеству тепла, выделившегося к данному моменту времени в результате протекания основного процесса.

Наиболее часто подобные случаи возникают вследствие того, что в побочных процессах принимают участие, по мере своего образования, продукты основной реакции. Сюда можно отнести, например, процессы адсорбции газов на образующемся в течение основной реакции хорошем адсорбенте (саже, аморфной окиси кремния и других) при проведении реакции в калориметрической бомбе в условиях наличия избытка адсорбируемого газа или процессы типа старения, возможные с различными некристаллическими продуктами реакции при проведении реакции в жидкой фазе.



Во всех подобных случаях количество тепла, выделяющееся в единицу времени в результате протекания побочных процессов, пропорционально количеству образовавшегося продукта основной реакции или, что то же самое, количеству тепла, выделившегося к данному моменту времени в результате протекания основной реакции. В случае безынерционной калориметрической системы последняя величина пропорциональна подъему температуры в опыте. При работе с калориметром, обладающим определенной термической инертностью, строгость всех приводимых ниже выкладок сохраняется, поскольку запаздывание фиксирования температуры системы при помощи термометра одинаково вне зависимости от того, следствием основного или побочного процесса было это изменение температуры. Таким образом, независимо от наличия или отсутствия термической инертности системы, изменение температуры калориметрической системы в единицу времени вследствие наличия побочного процесса пропорционально подъему температуры в опыте к данному моменту времени.

Рассмотрим влияние вышеуказанных побочных тепловых процессов на результаты расчета подъема температуры в опыте. При этом мы будем придерживаться следующих обозначений: $\Delta\vartheta_0$ — действительный подъем температуры в опыте, т. е. подъем, который имел бы место при отсутствии теплообмена и побочных тепловых процессов; $\Delta\vartheta'$ — наблюдаемый подъем температуры; v_n, Θ_n, Θ_0, k — истинные ход температуры конечного периода, средняя температура конечного и начального периодов и темп охлаждения (термином «истинные» обозначены величины, которые имели бы место при отсутствии побочных процессов); v_n', Θ'_n, k' — то же, но при наличии побочных процессов: «искаженные» величины; $\Delta(\Delta\vartheta)$ — истинная поправка на теплообмен; $\Delta(\Delta\vartheta)'$ — кажущаяся поправка на теплообмен, получаемая при оперировании наблюдаемыми, т. е. искаженными ходами температуры главного и конечного периодов; a_i — ход температуры, имеющий место вследствие наличия побочного процесса, изменяющийся от нуля в начале главного периода опыта (точка

рисунка) до a_n в конце главного и конечном периодах опыта. Тогда

$$v_n' = v_n + a_n. \tag{1}$$

Выражение $v_n' = v_n + a_n$ было бы не вполне строгим, так как в условиях проведения опыта с побочным тепловым процессом теплообмен в главном и конечном периодах будет несколько другим по сравнению с теплообменом в опыте без побочного процесса за счет некоторого изменения средней температуры конечного периода. Таким образом, v_n^* — ход температуры конечного периода в условиях опыта с побочным тепловым процессом за вычетом хода температуры от переменного побочного процесса. Аналогично, $\Delta(\Delta\vartheta)^*$ — истинная поправка на теплообмен в условиях опыта с побочным процессом.

Соотношение между v_n^* и v_n дается строго через темп охлаждения:

$$k = \frac{v_n^* - v_0}{\Theta_n' - \Theta_0} = \frac{v_n - v_0}{\Theta_n - \Theta_0}. \tag{2}$$

Используя (1) и (2), получаем

$$k' = \frac{v_n' - v_0}{\Theta_n' - \Theta_0} = \frac{v_n^* - v_0}{\Theta_n' - \Theta_0} + \frac{a_n}{\Theta_n' - \Theta_0} = k + \frac{a_n}{\Theta_n' - \Theta_0}. \tag{3}$$

Для расчета поправки на теплообмен мы будем пользоваться наиболее часто применяемой формулой Реньо — Пфаундлера — Усова. Использование других методов расчета существа дела не меняет.

Величина $\Delta(\Delta\vartheta)'$ только формально может быть названа поправкой на теплообмен, поскольку она рассчитывается по формулам, применяемым для вычисления поправки на теплообмен. Связь между $\Delta(\Delta\vartheta)'$ и истинной поправкой на теплообмен в условиях опыта с побочным процессом $\Delta(\Delta\vartheta)^*$ показывает следующее соотношение [используем (3) и вводим обозначение $\left(\sum_1^{n-1} \vartheta' + \frac{\vartheta_0 + \vartheta_n'}{2} - n\Theta_0\right) = z'$]:

$$\Delta(\Delta\vartheta)' = nv_0 + k'z' = nv_0 + kz' + \frac{a_n z'}{\Theta_n' - \Theta_0} = \Delta(\Delta\vartheta)^* + \frac{a_n z'}{\Theta_n' - \Theta_0}. \tag{4}$$

Действительный подъем температуры $\Delta\vartheta_0$ в калориметрическом опыте с изменяющимся побочным тепловым процессом равен алгебраической сумме величин наблюдаемого подъема температуры $\Delta\vartheta'$ истинной поправки на теплообмен в условиях этого опыта $\Delta(\Delta\vartheta)^*$ [не путать с кажущейся $\Delta(\Delta\vartheta)'$] и подъема температуры, имевшего место за время главного периода вследствие наличия побочных тепловых процессов $\left(\sum_1^n a_i\right)$. Дальнейшие преобразования ясны в свете вышеизложенного:

$$\Delta\vartheta_0 = \Delta\vartheta' + \Delta(\Delta\vartheta)^* + \sum_1^n a_i = \Delta\vartheta' + \Delta(\Delta\vartheta)' - \frac{a_n z'}{\Theta_n' - \Theta_0} + \sum_1^n a_i =$$

$$= \Delta\vartheta' + \Delta(\Delta\vartheta)' + a_n n\left[\frac{\sum_1^n a_i}{a_n n} - \frac{z'}{n(\Theta_n' - \Theta_0)}\right]. \tag{5}$$

Видно, что оба члена, стоящие в квадратных скобках, численно равны, поскольку согласно поставленному условию $(\Theta_n' - \Theta_0) = \alpha a_n$ и $z' = \alpha \sum_1^n a_i$, где α — коэффициент пропорциональности. Это можно проследить и по рисунку, где $nAmCl$ — кривая температуры в калориметрическом опыте, AmC — участок ее в главном периоде; $n(\Theta_n' - \Theta_0)$, а также $\alpha(a_n n)$ — площадь $ABCDA$; z' и $\alpha \sum_1^n a_i$ — площадь под

кривой $AmCDA$. Таким образом,

$$\Delta\vartheta_0 = \Delta\vartheta' + \Delta(\Delta\vartheta)', \quad (6$$

т. е. расчет действительного подъема температуры по обычным формулам без введения каких бы то ни было дополнительных поправок приводит к строго верным результатам. Этот результат является следствием того, что все искажения действительного подъема температуры учтены в неявном виде в выражениях $\Delta\vartheta'$ и $\Delta(\Delta\vartheta)'$.

Таким образом показано, что при наличии в главном и конечном периодах калориметрического опыта побочных тепловых процессов, вызывающих изменение температуры системы в единицу времени, пропорциональное подъему температуры в опыте к данному моменту времени, поправка на теплообмен и действительный подъем температуры могут быть строго рассчитаны по обычным формулам при оперировании наблюдаемыми величинами ходов температуры, без введения каких бы то ни было дополнительных поправок. Таким образом и наличие вышеназванных побочных процессов не является препятствием для вполне строгого проведения и расчета калориметрического опыта.

В заключение выражаю глубокую признательность проф. С. М. Скуратову за просмотр рукописи и ценные замечания.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 21.IV.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Колесов, С. М. Скуратов, Ж. физ. химии, 33, 32, 1959.

ON THE CALCULATION OF A CALORIMETRIC EXPERIMENT WITH SIDE PROCESSES WITH VARYING HEAT EVOLUTION RATES IN THE MAIN AND FINAL PERIODS OF THE RUN

A. F. Vorob'ev (Moscow)

Summary

It has been shown that when there are side heat processes in the main and final periods of a calorimetric run, causing changes in the temperature of the system in unit time proportional to the temperature rise in the run at the given time, the correction for heat exchange and for the true temperature rise may be strictly calculated by means of the usual formulas, operating with the observed values for the temperature change without the introduction of any additional corrections. Hence the presence of such side processes is no obstacle for the completely strict fulfillment and calculation of a calorimetric experiment.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXIII 1959 № 12

ПРОТОЧНЫЙ СЧЕТЧИК, РАБОТАЮЩИЙ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Э. Э. Финкель и К. В. Чмутов

Известно, что обычный счетчик Гейгера — Мюллера имеет удовлетворительную четную характеристику в приемлемом диапазоне напряжений (900—1500 V) при давлении смеси инертного газа с парами органических жидкостей ~100 *мм* рт. ст. [1]. В проточных счетчиках давление иногда повышают до нескольких сотен миллиметров ртутного столба. Однако в целом ряде случаев лабораторной практики значительное удобство представляет проточный счетчик, работающий при атмосферном давлении.

Нами подобраны условия работы обычного цилиндрического счетчика, обеспечивающие получение хорошей счетной характеристики (длина плато не менее 200 V при наклоне менее 10% на 100 V) в интервале напряжений от 1900 до 2200 V, что позволяет использовать в качестве источника питания стандартный выпрямитель типа ВС-2500.

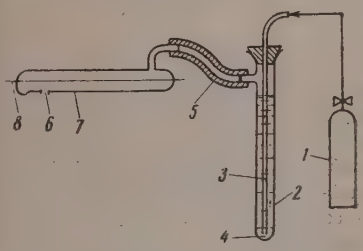


Рис. 1

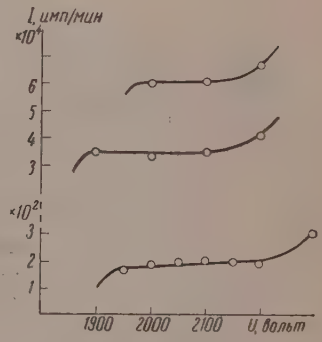


Рис. 2

Рис. 1. Принципиальная схема работы проточного счетчика при атмосферном давлении: *1* — баллон с аргоном; *2* — барботер; *3* — входная трубка; *4* — этиловый спирт; *5* — соединительная трубка; *6* — отверстие в корпусе счетчика; *7* — счетчик типа СБМ-8; 8 — нить счетчика.

Рис. 2. Счетные характеристики проточного счетчика, работающего при атмосферном давлении: *1* — натуральный фон; *2,3* — источник γ-активности (Co^{60}) на двух различных расстояниях

Опыты проводились со счетчиком типа СБМ-8, в стальном корпусе которого на конце, противоположном штенгелю, для выпуска газа просверливалось отверстие диаметром 3—4 *мм*.

Схема опыта показана на рис. 1. Аргон из баллона *1* через газовый редуктор подается по трубке *3* в барботер *2*, в котором высота столба этилового спирта *4* составляет около 20 *см*. Барботирующие сквозь жидкость пузырьки аргона насыщаются парами спирта и через соединительную трубку *5* попадают в счетчик *7*, нить которого присоединена ко входу радиометра типа Б-2. Поток газа, проходящего через счетчик, выходит в отверстие *6*.

Счетная характеристика такого счетчика, снятая от натурального фона при скорости барботирования ~150 пузырьков в минуту, показана на рис. 2. На том же рисунке, но в другом масштабе приведены счетные характеристики того же счетчика, снятые под воздействием внешнего γ-источника (Co^{60}), располагавшегося на двух различных расстояниях. Видно, что по мере увеличения загрузки счетчика длина

плато сокращается, но даже при скорости счета импульсов $\sim 7 \cdot 10^4$ имп./мин. составляет еще около 100 V.

Мертвое время счетчика, измеренное по методу двух источников [2], оказалось равным $9{,}7 \cdot 10^{-6}$ мин., против $2{,}7 \cdot 10^{-6}$ мин. при заполнении аналогичного счетчика смесью аргона с парами этилового спирта (4 : 1) при давлении ~ 100 *мм* рт. ст. [3].

Полученные результаты показывают, что при выбранных условиях можно использовать проточный счетчик для измерения радиоактивности как внешних (твердых или жидких), так и внутренних (газообразных, твердых или жидких) источников при атмосферном давлении. При этом конкретная схема установки будет определяться условиями и задачей проводимого эксперимента.

В обследовании счетчиков принимала участие Д. С. Парфенова.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Научно-исследовательский институт
кабельной промышленности

Поступила
9.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Векслер, Л. Грошев, Б. Исаев, Ионизационные методы исследования излучений, ГТТИ, 1949.
2. В. Бочкарев, И. Кеирим-Маркус, М. Львова, Я. Прусин, Измерение активности источников бета- и гамма-излучений, Изд-во АН СССР, 1953.
3. Э. Э. Финкель, Диссертация, Институт физической химии АН СССР, Москва, 1959.

FLOW COUNTER OPERATING UNDER ATMOSPHERIC PRESSURE

E. E. Finkel' and *K. V. Chmutov (Moscow)*

Summary

The conditions of operation of an ordinary cylindrical counter to ensure good counting characteristics have been ascertained. The plateau length over the voltage range 1900 to 2200 V is 200 V with the slope less than 10% on 100 V, which permits one to use a power source a standard rectifier of the type VS - 2500. The runs were made with a counter of the type FBM-8 in a steel housing that had a 3—4 mm hole bored in the end opposite the stem as gas outlet. The dead time of the counter determined by the two-source method was found to equal $9.7 \cdot 10^{-6}$ as against $2.7 \cdot 10^{-6}$ min.

The results obtained showed that under the conditions selected the flow counter may be used for measuring the radioactivity both of external (solid and liquid) and internal (gaseous, solid and liquid) sources under atmospheric pressure.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIII 1959 № 12

ДИСКУССИЯ

К ВОПРОСУ ОБ АНАЛИЗЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ ВОЛН

Е. М. Скобец

Полярографические волны, полученные на капельном электроде для металлов, растворимых в ртути, описываются уравнением Гейровского — Ильковича (см. [1])

$$E_{de} = E - \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_a k_s}{f_s k_a} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_d - i}. \quad (1)$$

Для металлов, нерастворимых в ртути, Кольтгоф и Лингейн [1] вывели уравнение

$$E_{de} = E^0_{\text{м}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_s}{f_s} + \frac{RT}{nF} \ln (i_d - i). \quad (2)$$

Уравнение (2) является справедливым также для волн выделения ионов металлов на твердом платиновом электроде.

Экспериментальная проверка уравнения (1) была осуществлена в работах, приведенных в [1]. Уравнение (2) было проверено на капельном электроде для выделения металлов, нерастворимых в ртути, и для выделения таллия и свинца на платиновом микрокатоде (см. [1]). В расплавленных средах уравнение (2) подтверждено в работах Блека и Де-Фриза [2] и [3]. Однако в ряде работ [4—19] полученные при выделении металлов на твердых электродах полярографические волны описываются уравнением (1) и тем самым доказывается его справедливость.

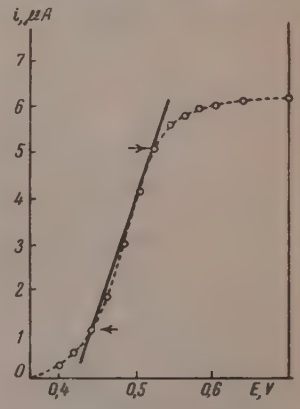


Рис. 1. Волна выделения иона галлия из 0,001 N раствора на фоне 0,9 N хлористого калия по Томешу

Нам кажется, что существующие в литературе противоречивые мнения о применимости уравнений (1) и (2) для твердых электродов возникли в силу недооценки следующего обстоятельства: для доказательства справедливости уравнений из экспериментально полученной волны определяются значения i_d, i и E и строятся графики в координатах $\lg(i_d - i) - E$ и $\lg \frac{i}{i_d - i} - E$. Если большинство значений i, взятых на волне, хорошо укладываются в прямую линию на графиках,— справедливость того или иного уравнения считается доказанной.

При таком графическом способе доказательства допускается из вида, что средняя часть подавляющего числа экспериментальных S-образных волн представляет графически прямую линию. Даже в лучших случаях S-образные полярографические волны, в силу малой кривизны по обе стороны от $E_{1/2}$, имеют графически прямолинейный средний участок, который может иметь разную величину.

Например, волна, полученная Томешом (см. [1]) для выделения таллия из 0,001 N раствора его соли в 0,9 N хлористом калии (рис. 1), имеет графически прямолинейный участок в границах от 9/52 до 44/52 i_d, т. е. 67,3% возможных значений i, взятых на волне, укладываются на прямую линию. Волна, полученная Лингейном (см. [1]) для восстановления виллюмбит-иона, имеет прямолинейный участок, охватывающий 70% i; прямолинейные участки волн выделения ионов металлов из расплавленной смеси KNO_3— $NaNO_3$— $LiNO_3$, полученных Штейнбергом и Нахтрибом [20]) на капельном ртутном электроде, составляет более 80% возможных значений i (рис. 2).

Спрямление полярографической волны S-образной формы может быть вызва различными причинами как зависящими, так и не зависящими от характера эле тродных процессов, например, появлением максимумов, чрезмерным увеличени концентрации, наличием сопротивления в цепи ячейки, поляризацией анода во вр мя съемки, наличием легковосстанавливающихся примесей в растворе, совпадени двух волн, несоответствием скоростей движения фотобумаги и зайчика гальван метра и другими причинами, в том числе простым изменением масштаба координ (для автоматической съемки — простым изменением чувствительности гальваномет или скорости наложения внешней электродвижущей силы). В качестве примера вли ния последнего фактора на рис. 3 приведены волны висмута на фоне 1 *N* соляной ки лоты, полученные нами [19] на вращающемся платиновом электроде.

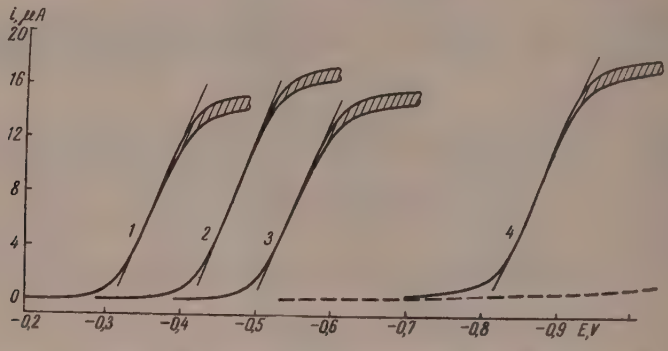


Рис. 2. Волны металлов в расплавленной смеси нитратов лития, калия и натрия при 160° С. Концентрации Ni^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+} и Zn^{2+} соответственно равна: *1*—8,34; *2*—10,6; *3*— 10,6; *4* — 7,71 *ммоль/л*

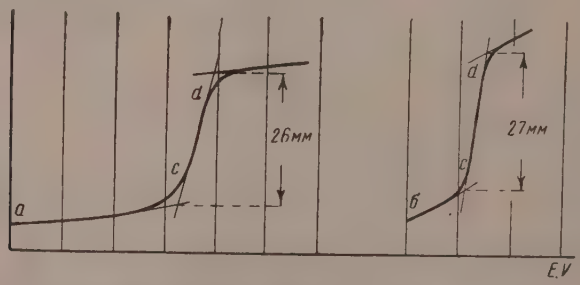


Рис. 3. Волны выделения висмута на фоне 1*N* соляной кислоты, снятая при разной скорости наложения внешней электродвижущей силы: *а*— dE/dt= 0,003 V/сек.; *б* —dE/dt = 0,01 V/сек. Анод— ртутное дно, катод — платиновая игла

Как видно из рис. 3, точки *c* и *d*, охватывающие прямолинейный участок волн при dE/dt = 0,003 V/сек. составляют 65%, а при dE/dt = 0,01 V/сек.— приблиз тельно 85% значений i_d.

Прямолинейная зависимость $E = ki + E_0$, выраженная в системе координа $\lg(i_d - i) - E$, имеет вид $E = ke^{\lg(i_d - i)} + E_0$, т. е. представляет собой кривую Та же самая прямолинейная зависимость в системе координат $\lg\frac{i}{i_d - i} - E$ изобр жается функцией

$$E = k\frac{i_d e^{\lg\frac{i}{i_d - i}}}{e^{\lg\frac{i}{i_d - i}} + 1} + E_0.$$

следование этой функции показывает, что она имеет точку перегиба, но в силу малой кривизны будет представлять собой графически кажущуюся прямую линию.

На рис. 4 изображена произвольно вычерченная целиком спрямленная искусственная волна, которая не соответствует ни концентрационной, ни электрохимической поляризации, а также изображение этой волны в логарифмических графиках.

Из рис. 4 вытекает вывод о применимости уравнения (1) и неприменимости уравнения (2). К этому выводу мы приходим всегда, если подвергаем анализу спрямленные полярографические волны независимо от того, на каком электроде они получены.

Поэтому мы считаем, что обнаруженная нами применимость уравнения (1) не

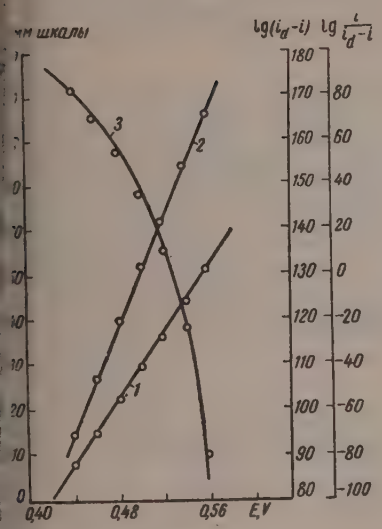


Рис. 4

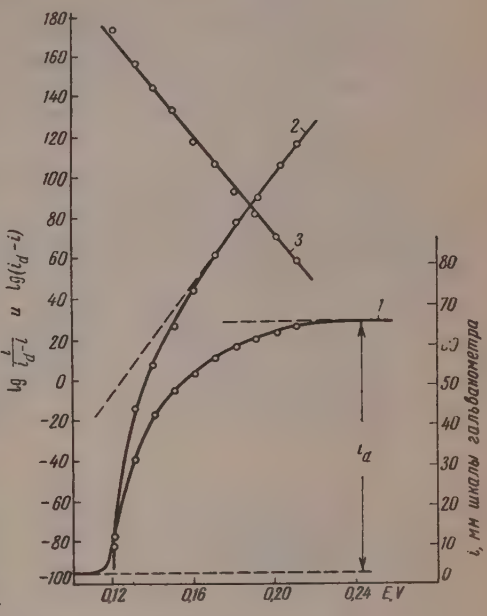


Рис. 5

Рис. 4. Искусственная прямолинейная волна и ее изображение в логарифмических графиках: *1* — $i - E$; *2* — $\lg\frac{i}{i_d - i} - E$; *3* — $\lg(i_d - i) - E$

Рис. 5. Волна выделения кобальта из расплавленной смеси по $AlBr_3$— $NaCl$ — $CoCl_2$ по Н. П. Човныку и ее изображение в логарифмических графиках: *1* — $i - E$; *2* — $\lg\frac{i}{i_d - i} - E$; *3* — $\lg(i_a - i) - E$

является доказанной, а попытку подкрепить справедливость его производными кривыми не совсем удачной [19]. Более того, из рис. 4 вытекает, что уравнение Гейровского — Ильковича не доказывается однозначно экспериментальными кривыми Томеша и Кольтгофа — Лингейна. Его справедливость подтверждается косвенными доказательствами, скорее, чем прямым полярографическим экспериментом. Такими доказательствами могут быть следующие факты: способность многих металлов хорошо растворяться в ртути; совпадение координационных чисел комплексных соединений, определенных полярографически, с числами, определенными другими методами, и т. д.

Интересно отметить, что уравнение Кольтгофа — Лингейна, выведенное для твердого электрода, который, по мнению Гейровского [21], не дает надежных экспериментальных результатов, однозначно подтверждается полученным на нем экспериментом.

На рис. 5 представлена волна кобальта, полученная Н. П. Човныком [16] на вольфрамовом микроэлектроде в расплавленной смеси $AlBr_3$ — $NaCl$ — $CoCl_2$. Для расчета взяты десять точек, которые охватывают 92% возможных значений i. Все точки укладываются на прямую в графике $\lg(i_d - i) - E$, тогда как в графике $\lg\frac{i}{i_d - i} - E$ [6], на прямую укладывается только часть точек. Спрямление волны, т. е. уменьшение кривизны отдельных ее участков посторонними факторами, если

даже и имеет место, то в данном случае не сказывается на окончательном вы де о применимости уравнения (2).

Волны с логарифмической зависимостью силы тока от напряжения были пол чены не только Н. П. Човныком [16], но также в работах [2] и [3] для выделен понов Cd, Bi, Cr, Cu, In, Ga, Sn, Pb, Tl и Zn из расплавленной смеси KCl — Li(Такие же волны были получены и в водных растворах Лейтиненом и Кольтгофом [1 Таким образом, при выделении металлов на твердых электродах как в водных, т и в расплавленных средах, многими авторами получены волны, которые однозначн описываются уравнением (2).

В работах [4—15], наоборот, для всех случаев выделения металлов на тверды электродах доказывается применимость уравнения (1). В расплавах при повыше ных температурах применимость уравнения (1) объясняется образованием сплаво а в водных растворах — замедленным разрядом и наличием электрохимической п ляризации. Однако, по нашему мнению, возможно и третье объяснение, а именн анализу были подвергнуты волны, полученные в таких экспериментальных усл виях, когда не было обращено должного внимания на возможное спрямление вол посторонними факторами.

Изложенное выше позволяет сделать следующие выводы:

1) прямолинейная зависимость силы тока от напряжения, будучи представле в графиках $\lg \frac{i}{i_d - i} - E$ и $\lg i_d - i \quad - E$ подтверждает справедливость уравн ния Гейровского — Ильковича и отрицает уравнение Кольтгофа — Лингейна; 2) бол шинство экспериментальных S-образных волн имеют графически прямолинейны участки, охватывающие от 50 до свыше 90% всех возможных значений сил тока, вз тых на волне; 3) справедливость уравнения Гейровского — Ильковича не доказы вается однозначно лучшими образцами волн, полученными на капельном электрод тогда как уравнение Кольтгофа — Лингейна однозначно доказывается полярограф ческим экспериментом; 4) высказано мнение, что в работах авторов, доказывающи применимость уравнения Гейровского — Ильковича для выделения металлов н твердых электродах, имел место расчет спрямленных волн.

Поступила
6.II.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Кольтгоф и Дж. Дж. Лингейн, Полярография, Госхи издат, М., 1948. J. M. Kolthoff a. J. J. Zingane, Polarography v. 1 New York—London, 1952.
2. E. D. Black, T. De-Vries, Analyt. Chem., 27, 906, 1955
3. H. A. Laitinen, H. C. Liu, W. S. Ferguson, Analyt. Chem., 30 1266, 1958.
4. Ю. К. Делимарский и И. Д. Панченко, Укр. хим. ж., 19, 48 1953.
5. Ю. К. Делимарский и И. Д. Панченко, Докл. АН СССР, 91, 115 1953.
6. Ю. К. Делимарский, Успехи химии, 23, 766, 1956.
7. И. Д. Панченко, Автореферат диссертации «Полярографическое иссле дование расплавленных солей с применением твердых электродов», ИОНХ А УССР, 1953, Киев.
8. И. Д. Панченко, Укр. хим. ж., 21, 468, 1955.
9. Ю. К. Делимарский и К. М. Калабалина, Укр. хим. ж., 23 584, 1957.
10. Ю. К. Делимарский и К. М. Калабалина, Укр. хим. ж., 24 152, 1958.
11. Ю. К. Делимарский и А. В. Городиський, Доповіді АН УРСР 5, 462, 1955.
12. Ю. К. Делимарский и А. В. Городиський, Доповіді АН УРСР, 6, 540 1955.
13. Ю. К. Делимарский и А. В. Городиський, Ж. физ. химии, 32 1348, 1958.
14. Ю. К. Делимарский и Т. Н. Капцова, Ж. неорган. химии, 3 2751, 1958.
15. А. В. Городиський. Автореферат диссертации «Кинетика катодных про цессов, происходящих при полярографировании на твердых электродах» ИОНХ АН УССР, 1954, г. Киев.
16. Н. П. Човнык, Ж. физ. химии, 30, 277, 1956.
17. Н. П. Човнык и В. В. Ващенко, Ж. неорганической химии 1, 710 1956.
18. Л. Суский, Ж. физ. химии, 32, 1394, 1958.
19. Е. М. Скобец, Укр. хим. ж. 20, 498, 1954.
20. M. Steinberg, N. H. Nachtrieb, J. Amer. Chem. Soc., 72, 3558, 1950
21. Я. Гейровский, Заводск. лаборатория, 23, 390, 1957.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 12

О ЯВЛЕНИИ СВЕРХПАРАМАГНЕТИЗМА В РАЗВЕДЕННЫХ АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЯХ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

Н. И. Кобозев, В. Б. Евдокимов, И. А. Зубович, И. В. Крылова, В. П. Лебедев, А. Н. Мальцев, Л. И. Некрасов и Т. А. Поспелова

Явление сверхпарамагнетизма было впервые установлено в нашей лаборатории при изучении магнитной восприимчивости сильно разведенных адсорбционных слоев железа, полученного разложением $Fe(CO)_5$ на угле [1]. Оно заключается в том, что парамагнетизм, добавляемый адсорбированным веществом к восприимчивости носителя оказывается очень большим, при пересчете на 1 *г*, в десятки и сотни раз превосходящим удельную восприимчивость адсорбированного вещества как в кристаллическом, так и в атомном состоянии*.

Вскоре после первого наблюдения для железа на угле аналогичное явление было обнаружено для Pt на алюмогеле и силикагеле, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ на угле и силикагеле, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ на силикагеле, Ag на $BaSO_4$, $BaCO_3$ и угле [3]. В случае серебра происходит даже изменение знака магнитной восприимчивости, и адсорбционные слои серебра (вещества, диамагнитного в обычном состоянии) в определенной области разведения приобретают значительный парамагнетизм (рис. 1, табл. 1).

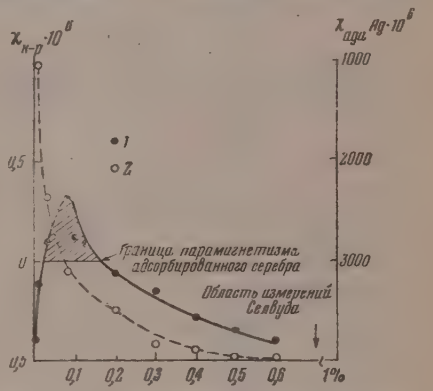


Рис. 1. Магнитная восприимчивость адсорбированного серебра Ag уголь: 1 — χ катализатора по [2]; 2 — $\chi_{адс}^{Ag}$ (на 1 *г*)

Во всех случаях сверхпарамагнетизм проявляется в сильно разведенных слоях и исчезает при переходе к концентрированным, где, например, серебро приобретает диамагнетизм, свойственный его кристаллическому состоянию.

Таким образом, характерной картиной магнитных свойств разведенных адсорбционных систем является прохождение восприимчивости через более или менее высокий парамагнитный максимум (считая от уровня чистого носителя), лежащий в области сильно разведенных адсорбционных слоев или твердых растворов (см. приведенные ниже рисунки).

Магнитная восприимчивость одного грамма адсорбированного вещества определяется делением разности между магнитной восприимчивостью системы носитель + адсорбированное вещество, которую мы будем называть катализатором ($\chi_{катал}$), и восприимчивостью чистого носителя ($\chi_{носит}$) на количество граммов адсорбированного вещества в 1 *г* носителя:

$$\chi_{слой} = \chi_{катал} - \chi_{носит} = \Delta\chi; \tag{1}$$

$$\chi_{адс.\ вещ(г)} = \frac{\Delta\chi}{g} = \frac{\Delta\chi}{\dfrac{S \cdot \alpha}{\sigma \cdot 6 \cdot 10^{23}} A}, \tag{2}$$

---

* Вывод об атомизации железа и его сверхпарамагнитном состоянии при малых заполнениях был подтвержден нашими измерениями при различных температурах [2]. Селвуду, который в своей книге (Магнетохимия, Американское издание, 1956) подчеркивает необходимость таких измерений (стр. 425 русского издания), видимо, была еще неизвестна эта наша работа (1954 г.)

Таблица

Сверхпарамагнетизм разведенных слоев

№	Система (катализатор)	Степень заполнения поверхности α или весовой %, q	$\chi_{пос} \cdot 10^6$	$\Delta\chi \cdot 10^6$	$\chi_{адсМе} \cdot 10^6$	$\frac{\Delta\chi \cdot 100}{(\chi_{пос})}$ в %	Число n неспаренных электронов, эквивалентное χ_{Me} (адс.)	Исследователи
1	Pt/SiO_2	0,0017	—0,20	+0,22	+272	101%	10	Н. И. Кобозев, В. Б. Евдокимо И. А. Зубович
2	Pt/Al_2O_3	0,001	+0,39	+4,24	+5130	1060%	48	А. Н. Мальцев
3	Fe/уголь	0,0015	—0,111	+1,9	+6400	1700%	28	»
	Fe/уголь	0,0013	—0,111	+0,9	3200	840%		»
4	Pt/SiO_2*	0,0054	—0,28	+0,48	+566	170%		Лопаткин, Ж. Стрельникова,
	»	0,178	—0,28	+0,40	+142	140%		В. П. Лебедев [»
5	Pt/уголь	0,0015	—0,43	+0,16	+175	38%		И. А. Зубович
6	Pt/SiO_2	0,002	—0,49	+0,31	+185	64%		А. Н. Мальцев
7	Pt/SiO_2	0,0005	—0,413	+0,10	+140	24%		В. П. Лебедев, Ж. В. Стрельник ва (метод Гуи
8	Pt/SiO_2	0,0007	—0,36	+0,03	+43	8,3%		Тжебетовский, Кубичка (мето Гуи) [5]
9	Ag/уголь+ +0,055% Pd	0,025	—0,43	+0,75	+3000	175%		И. А. Зубович
	Pd/уголь	0,0011	—0,55	+5,1	+7270	930%		В. Б. Евдокимо
10	Pd/уголь	0,012	—0,55	+2,0	+281	360%		Т. А. Поспелова
11	Pd/SiO_2	0,001 (0,064 вес. %)	—0,56	+0,36	+562	68%		»
	Pd/SiO_2	0,007 (0,46 вес. %)	—0,56	+0,18	+39,1	34%		»
12	Pd/Al_2O_3	0,002 0,07 вес. %	—0,29	+0,63	+900	216%		»
	Pd/Al_2O_3	0,02 0,72 вес. %	—0,29	+0,28	+39	135%		»
13	Pd/WO_3	0,08 вес. %	+0,03	+0,01	+12,5	33%		»
14	Pd/уголь	0,0015	—0,69	+0,16	+288	26%		И. А. Зубович
15	$Ag/BaCO_3$	0,1 вес. %	—0,664	+0,615	+615	93%	11,6	Н. И. Кобозев, В. Б. Евдокимо И. А. Зубович, А. Н. Мальцев [
16	$Ag/BaSO_4$	0,01 вес. %	—0,35	+0,296	+2960	80%		»
16а	$Ag/BaSO_4$	0,1 вес. %	—0,35	+0,512	+512	150%		»
16б	$Ag/BaSO_4$	0,8 вес. %	—0,35	—0,023	—	—		»
17	Ag/уголь	0,05 вес. %	—0,400	+0,132	+264	132%		»
18	ZnO/SiO_2	0,0016	—0,4	+4,5	+2250	1110%		И. В. Крылова
19	Cu в ZnS	0,0001%	+0,10	+19	190000	19000%		»
20	Хлорофилл в хлоропластах сухих листьев	2,4 вес. %	1,64***	—0,01	—42	—		Л. И. Некрасов
20а	То же	0,36 вес. %	1,64	+0,25	+698	150%		»
21	Хлорофилл	0,005 вес. %	—0,148	+1,03	+20650	680%		»
	Al_2O_3	0,015 вес. %	—0,148	+0,54	+3410	340%		»
	Al_2O_3	0,18 вес. %	—0,148	+0,76	+421	300%		»

* Катализатор, предварительно прогрет до 400°C, χ_{SiO_2} —0,28·10⁻⁶ отвечает той же т-ре прогрева.

** Катализатор хранился 3,5 года.

*** Для сухих хлоропластов, почти лишенных хлорофилла, из растений, вы ращенных в темноте, образцы хлоропластов были нам любезно предоставлен О. П. Осиповой.

S — удельная поверхность носителя $см^2/г$; α — степень заполнения носителя орбированным веществом; σ — площадь адсорбированного атома или молекулы; — атомный или молекулярный вес; g — вес адсорбированного вещества в 1 $г$ ка-изатора.

Таким образом, восприимчивость адсорбированного вещества определяется не посредственно, а в виде разности величин ($\chi_{катал} - \chi_{носит}$), деленной на величи-$g$, пропорциональную заполнению поверхности.

Если разность $\chi_{катал}$ и $\chi_{носит}$ приближается к границам точности метода, то, ественно, результат расчета по уравнению (2) становится ненадежным. Это не-одимо иметь в виду при любых опытах по определению магнитной восприимчи-ти разведенных систем (адсорбционных слоев и твердых растворов).

Во всех наших опытах область сверхпарамагнетизма возникала там, где это ловие вполне соблюдается (см. сводку данных в табл. 1), а во многих случаях составляла сотни и тысячи процентов от восприимчивости пустого носителя. дчеркнем, что если значения удельной восприимчивости адсорбированного веще-а $\chi_{адс.\ вещ}$ ($г$) являются расчетной величиной, которая выражает тот магнитный мент, который имел бы один грамм адсорбированного вещества в данном состоя-я, то величина $\Delta\chi$ представляет непосредственно измеряемую добавочную силу, которой данное количество адсорбированного вещества в 1 $г$ образца (как пра-то, количество весьма незначительное) втягивается в магнитное поле измерительного прибора.

Убедительным контролем является измерение восприимчивости механических ссей $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + SiO_2$ (или уголь) $CoCl_2 \cdot 6H_2O + SiO_2]$, которые всюду ют значение χ, близкое к тем, которые отвечают нормальному парамагнетизму бавляемых солей [3].

Магнитное исследование сильно разведенных адсорбционных слоев и твердых ствоpов, начатое в нашей лаборатории, лишь сейчас входит в тематику других агнетохимических центров. При этом не всегда учитывается специфичность задачи — мерение восприимчивости порошкообразных носителей с незначительными добав-ми активных веществ, что может приводить к методическим ошибкам и неверным водам.

Конкретно мы имеем в виду высказывание Селвуда [4] во втором издании его ниги «Магнетохимия» и две статьи Тжебетовского и Кубички [5]. Селвуд, не опро-ргая какими-либо опытными фактами явления сверхпарамагнетизма, говорит, что му за длительное время его работы с подобными системами ни разу не привелось

Таблица 2

отомагнитный эффект твердых тел и адсорбционных слоев (сверхпарамагнетизм засвеченных систем)

Система	Степень заполнения	Время облучения	$\chi \cdot 10^6$ исходн.	$\chi \cdot 10^6$ после освещен.	$\chi_{М(адс.)} \cdot 10^6$ освещен.	n	Исследователи
Pt/SiO_2	0,0178	4 ч. 30 м.	—0,07	+13	1120	22	[8]
Pd/SiO_2	0,1		0	+4	1120	16	»
Pd — чернь	—	28 час.	+3,5	+20	1000 (на 1 $г$ Pd на поверхности черни)	15	»
Ag — чернь	—	4 час.	0	+4	—	—	»
уголь	—	4 час.	—0,3	+1,3	—	—	Крылова, Кобозеев Огарев
Германий	—	7,5 час.	—0,2	+0,37	—	—	То же
Силикагель Алюмогель	—	до 9 час.	—0,46	Практически не меняется	—	—	»

столкнуться с таким увеличением парамагнетизма ([4], стр. 415). Далее Селвуд без каких-либо специальных обоснований относит это увеличение парамагнетизма к загрязнению ферромагнитными примесями, хотя наши тщательные опыты показали отсутствие таковых. Особенно трудно понять утверждение Селвуда применительно к ионным системам, так как в своей книге [4], а также в [6] он приводит полученные им же кривые восприимчивости для систем носитель + добавки, показывающие

значительный рост удельного парамагнетизма добавки по мере разведени (см., например, кривую восприимчивости Fe^{3+} в твердом растворе Al_2O_3 — Fe [4], стр. 182). Таким образом, Селвуд в ряде случаев получил кривые восприим вости растворенного компонента того же типа, как и мы, и если он не достиг ст высоких значений парамагнетизма, то это может объясняться прежде всего тем, он не доходил до столь больших разведений адсорбционного слоя или твердого р твора, как мы (у него весовые концентрации добавок обычно не спускались ниже 1 у нас они были в 10—100—1000 раз меньше) и, кроме того, тем, что он брал друг а именно, ионные (окисные) системы. Если взять изученные нами ионные систе $CoCl_2$ и $Ni(NO_3)$ на носителях, то здесь увеличение парамагнетизма при достаточн разведении слоев имеет ту же величину, что и Селвуда—в 3—6 раз. На рис. 2 мы приводи для сравнения кривую Селвуда и нашу.

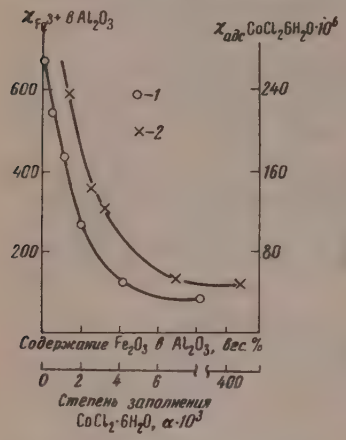


Рис. 2. Магнитная восприимчивость ионов в адсорбированном слое и твердом растворе: *1* — Fe^{3+}/Al_2O_3 по Селвуду [6]; *2* — Co^{2+}/Al_2O_3 по нашим данным [2]

Мы не будем входить здесь в подробное суждение того, является ли причиной этого р ста изменение валентного состояния адсорб рованных ионов, как считает Селвуд, или др гие факторы. Отметим лишь, что увеличение п рамагнетизма в 3—6 раз, по-видимому, мож быть объяснено изменением валентности, хо это толкование не кажется нам общим и еди ственно возможным. Для возрастания же пар магнетизма в сотни и тысячи раз, как в случ систем металл + носитель, оно уже, очевид непригодно**.

В опубликованных работах Селвуда, к уже указывалось выше, изучены значитель большие концентрации добавок, чем в наш исследованиях ***.

При всех исследования сильно разбавленных систем виде адсорбционных слоев ил твердых растворов всегда пр ходится встречаться с появл нием сильного избыточного п рамагнетизма (сверхпарамагнетизмо адсорбированных веществ (в с новном металлов), при сильном ра ведении слоя или раствора.

Что касается проверки явления сверхпарамагнетизма методом парамагнитно резонанса, о чем говорит Селвуд, как о желательном дополнительном контроле, с этим нужно согласиться, имея, однако, в виду возможность расширения полос п глощения вплоть до практического исчезновения сигнала в системах с сильным вза модействием. Поэтому статические методы определения магнитной восприимчивост интегрирующие момент по всем частотам, имеют даже определенное преимущест

* Значительное изменение парамагнетизма сложных систем является настоль типичным, что в статье «Магнетизм и структура твердых катализаторов» [6], обс щая опыт, Селвуд пишет: «Диамагнитная восприимчивость редко изменяется больш чем на несколько процентов при изменении среды, но парамагнитные свойства в ществ, за исключением ионов редкоземельных элементов, часто испытывают знач тельные изменения».

** Нам также неясно, о каких именно своих исследованиях сильно разведе ных систем говорит Селвуд, так как нам в литературе не встречались его работ в этой области, а опубликованные данные относятся, как уже указывалось, к зн чительно большим концентрациям добавок.

*** Примером, хорошо показывающим несравнимость систем Селвуда с наши и объясняющим столь резкое различие в полученных результатах, может служи серебро на носителях. Селвуд вводил в Al_2O_3 2% серебра путем пропитки носите нитратом серебра с последующей прокалкой и пришел к заключению, что как окисленном, так и в восстановленном состоянии восприимчивость была фактичес равна нулю. По его наблюдениям, серебро не становилось в заметной степени пар магнитным при восстановлении ([6], стр. 440). Если обратиться к нашей работе [3 на которую Селвуд ссылается в своей «Магнетохимии», и к рис. 1, то легко увидет что при такой концентрации серебра (2%) он и не мог получить иного результат так как область парамагнетизма нанесенного серебра лежит ниже 0,1—0,3%; вы же система серебро + носитель становится диамагнитной примерно как носител что и было получено и нами, и Селвудом (см. тот же рис. 1). Это объясняется тем, ч парамагнитной является только атомная фаза серебра (за счет холостого электро атома серебра в 5*s*-положении), существующая только при малых заполнениях п верхности; при больших же концентрациях атомы ассоциируют в более сложн диамагнитные ансамбли с компенсированными спинами и, наконец, в кристалл

ед дифференциальным резонансным методом. В общем же эти методы дополняют г друга.

Тжебетовский и Кубичка в своей работе [5] предприняли экспериментальную верку явления сверхпарамагнетизма методом Гуи на примере системы Pt/Al_2O_3 утверждают, что не обнаружили этого явления.

Контрольные исследования других авторов несомненно полезны для изучения тановленного нами явления, если они проведены методически правильно и в должх условиях. Однако, как мы видели, это не всегда соблюдается, особенно для сис с очень большим разведением активного вещества в адсорбционном слое или твер м растворе.

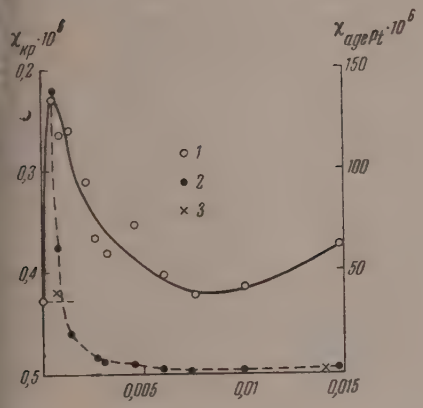


Рис. 3

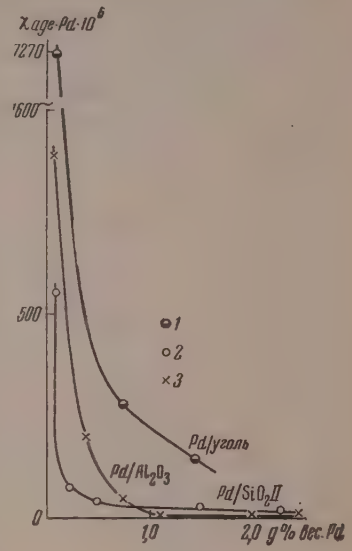


Рис. 4

Рис. 3. Магнитная восприимчивость Pt/SiO_2 (измерено методом Гуи): *1* — $\chi_{катал}$; *2* — $\chi_{адсPt}$ по данным Ж. В. Стрельниковой и В. П. Лебедева; *3* — $\chi_{адсPt}$ [5]

Рис. 4. *1, 2, 3* — магнитная восприимчивость Pd на носителе по измерениям Т. А. Поспеловой; *4* — $\chi_{адсPd}$ [5]. Две крайние точки кривой *3* (крестики) отложены по данным [5] для системы Pd/Al_2O_3

В связи с этим мы сочли необходимым выступить с настоящей статьей от имени исследователей, проводивших систематическое изучение явления сверхпарамагнетизма, и дать количественную характеристику этого явления в виде сводки накопившихся данных вместе с анализом некоторых методических вопросов.

Опыты Тжебетовского с сотрудниками относятся к одной из систем, изученных нами,— платине на алюмогеле, но проведены методом Гуи, в то время как все наши измерения восприимчивости сделаны по методу Фарадея. Конечно, в принципе, оба эти метода должны давать совпадающие результаты, как это имеет место для жидких или однородных компактных твердых тел.

Но для измерений восприимчивости дисперсных порошков метод Гуи имеет два принципиальных недостатка, отсутствующих в методе Фарадея: во-первых, неравномерность магнитного поля по длине измеряемого образца и, во-вторых, и это главное,— неравномерность плотности порошка по этой же длине. Эти два обстоятельства приводят к тому, что при разной уплотненности порошка по длине, в максимум поля от опыта к опыту может попадать разное количество вещества, что должно весьма существенно сказываться на восприимчивости, относимой к весу всего образца. В случае переуплотнения порошка в нижней части измерительной пробирки истинная восприимчивость ($\chi<0$) будет меньше измеренной; в случае его переуплотнения в верхней части пробирки, что может быть при запрессовывании порошка, отношения будут обратные.

В методе Фарадея объем пробирки настолько мал, что весь образец находится практически в поле с постоянным градиентом, и изменение его плотности по длине

не играет роли. Таким образом, для измерения восприимчивости порошкообразн тел метод Гуи значительно менее надежен, чем метод Фарадея, и может упусти тонкие магнитные эффекты в разведенных слоях. Эти методические вопросы бу разобраны в специальной работе В. Б. Евдокимова, где будут проанализирова также опыты Тжебетовского и Кубички.

Здесь мы укажем только, что разнобой величин восприимчивости систе Pt/Al_2O_3 у этих авторов, видимо, следует отнести за счет несовершенства метода Г для порошкообразных тел, если не приняты специальные меры для равномерного одинакового заполнения пробирки по длине. Что эта предосторожность отсутств вала в работах Тжебетовского и Кубички видно из того, что в их опытах сильно м менялась насыпная плотность — от 0,28 до 0,38 на единицу длины образца.

Несмотря на это и на возникающий из-за этого разброс данных почти все вел чины $\chi_{катал}$ для системы Pt/Al_2O_3 в опытах этих авторов лежат все же в более пар магнитной области, чем $\chi_{носит}$. Это позволя приблизительно определить из их данных вел чину $\chi_{адс\ Pt}$, как функцию степени заполнен поверхности Al_2O_3. Эти данные приведены рис. 3 и показывают значительный рост воспр имчивости адсорбированной платины с перех дом к разведенным слоям (более чем в 40 ра качественно аналогичный найденному нами. Н этом же рисунке приведены $\chi_{катал}$ и $\chi_{адс\ P}$ полученные одним из нас для той же системы тоже методом Гуи, но с возможным соблюден ем мер для равномерного заполнения проби ки по длине. На рис. 4 приведены аналогичны данные, полученные методом Фарадея в наше лаборатории для адсорбированного паллади На этих же кривых отложены значения во приимчивости адсорбированного паллади (Pd/Al_2O_3) по данным Тжебетовского, Кубичк и Слива (см. [5]) (самые правые нижние точк кривой 3), которые, как видно, также работал при слишком больших заполнениях поверхност чтобы обнаружить сверхпарамагнетизм.

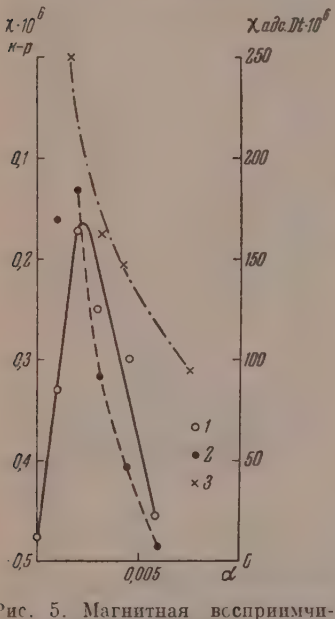


Рис. 5. Магнитная восприимчивость Pt/SiO_2 (на разных сортах SiO_2) по измерениям А. С. Мальцева: 1 — $\chi_{катал}$; 2 — $\chi_{адс\ Pt}$; 3 — $\chi_{адс\ Pt}$ (Pt/SiO_2 прогрета до 400° С)

В области же слабых заполнений ход кр вой $\chi_{адс Pt}$, по данным Тжебетовского и сотру ников, аналогичен многочисленным кривым, по лученным в нашей лаборатории (см. рис. 3). Нужн указать, что в нашей практике был случай, когд определение магнитной восприимчивости сист мы Pt/SiO_2 методом Гуи дало разброс знач ний $\chi_{катал}$, даже больший, чем у Тжебетовско и Кубички, очевидно, из-за несоблюдения ук занных выше условий. Но измерение восприим чивости той же системы методом Фарадея дал устойчивые результаты, указывающие на свер парамагнетизм разведенных слоев платин (рис. 5).

Таким образом, сверхпарамагнетизм а сорбированной платины даже в умеренно ра веденных слоях ($\alpha = 0{,}001$) подтверждается данными, полученными разным исследователями в разных лабораториях. При этом, как показывает табл. 1, знач ние, из которого определяется $\chi_{адс\ Me}$, во всех исследованных случаях представля величину, лежащую далеко за границами ошибки метода* и иногда дающую огромны сдвиги в парамагнитную область, именно при небольшой концентрации адсорбир ванного слоя или твердого раствора. Среди приведенных данных резко выделяет малое значение $\Delta\chi$ в опытах Тжебетовского и Кубички, действительно стоящее н границе ошибок метода. Подчеркнем, что восприимчивость исследованных систем так же, как и носителей, не зависела от напряженности поля, что указывает на о сутствие магнитноощутимых ферромагнитных примесей.

Нужно также отметить, что за исключением случаев 10, 11, 12, 13 (табл. 1) н сители всюду подвергались той же тренировке, как и катализаторы (прогрев, во становление, сушка), что, однако, существенно не меняло их восприимчивости, есл только не применялись слишком высокие температуры. Это видно из следующ данных:

* Сюда не относится случай 13 (табл 1) с малым $\Delta\chi$, который приведен как д монстрация отсутствия сверхпарамагнетизма, и случаи перехода восприимчивос в диамагнитную область (16б и 20, табл. 1)

Носитель	Тренировка	$\chi \cdot 10^6$	Исследователи
Силикагель*	Не восстановленный	—0,42	В. П. Лебедев и
»	Восстановленный	—0,41	Ж. В. Стрельникова

* Этот силикагель готовился гидролизом $SiCl_4$ и обладал, наряду с большой чистотой, сильно развитой поверхностью — 420 $м^2/г$.

Следует обратить внимание на рис. 6, где приведены результаты термомагнитного анализа никеля, адсорбированного на сахарном угле по данным О. В. Нестерова и В. Б. Евдокимова. Относительная намагниченность никеля постепенно уменьшается при уменьшении степени заполнения только до известного предела, а затем начинает возрастать. Так, например, при 200° К намагниченность образцов, содержащих 0,5; 0,1 и 0,05 %, по весу никеля больше, чем намагниченность образца с 1 %

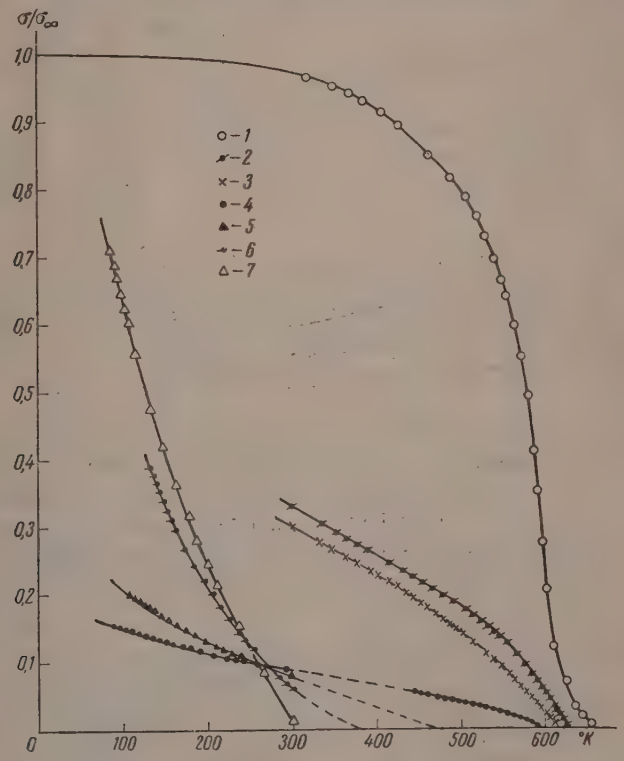


Рис. 6. Относительная намагниченность Ni/уголь по данным О. В. Нестерова и В. Б. Евдокимова: *1* — Ni; *2* — 10 % Ni; *3* — 5 %; *4* — 1 %; *5* — 0,5 %; *6* — 0,1 %; *7* — 0,05 вес. %

никеля по весу. При этом намагниченность образцов имеет зависимость от температуры, которая характерна для парамагнетиков. Их исследование методом электронного парамагнетного резонанса показало, что сигналы ферромагнитного резонанса никеля постепенно уменьшаются без заметного расширения линии и при 0,5 % по весу сигнал уже шел на уровне шумов нашего прибора. Сильный рост намагниченности при малых заполнениях представляет отчетливое проявление сверхпарамагнетизма атомизированных слоев никеля, который при большей чувствительности прибора можно рассчитывать обнаружить в виде сигналов отдельных атомов и атомных групп.

Наряду с системами описанного типа (Ме/носитель), в конце табл. 1 приведены полупроводниковые (ZnO/SiO_2, $ZnS \cdot Cu$) и биологические системы (хлорофилл в лис-

те и на алюмогеле), которые также показывают явление резкого сверхпарамагнетизма (рис. 7, 8 и 9).

Магнитная восприимчивость адсорбированных ионов переменной валентности показывает более сложную картину, чем в случае атомных слоев. Л. А. Николаев и обнаружил, что адсорбция Fe^{2+}-ионов на парамагнитном угле ($\chi_{уголь} = +2\cdot10^{-6}$) сначала снижает восприимчивость до нуля (при 0,04% Fe), а затем снова ее повышает. Таким образом, здесь диамагнитное действие иона Fe^{2+} на восприимчивость системы сменяется парамагнитным. Если пересчитать этот парамагнитный эффект на 1 *г* адсорбированных Fe^{2+}-ионов, то величина $\chi_{адс\ Fe^{2+}}$ составит $1000\cdot10^{-6}$, что 25 раз больше восприимчивости $FeSO_4$.

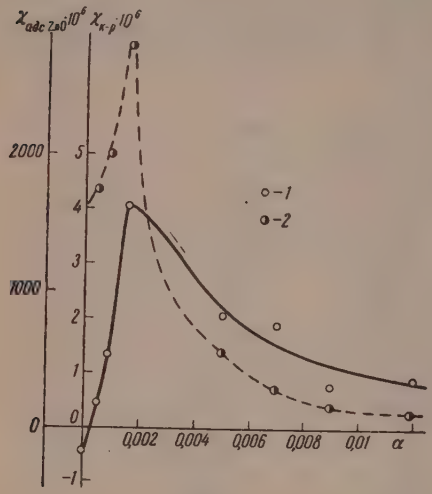


Рис. 7

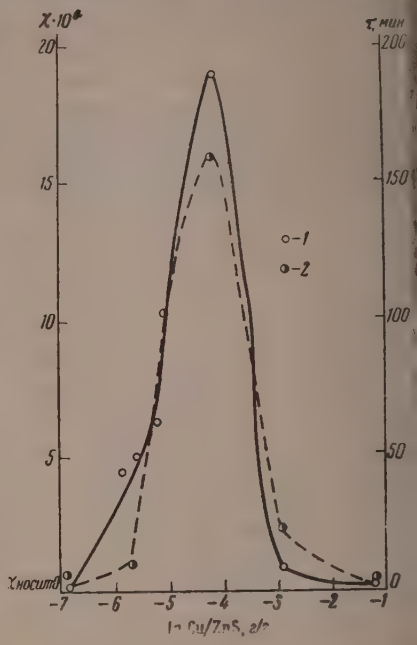


Рис. 8

Рис. 7. Магнитная восприимчивость люминофора ZnO/SiO_2 по измерениям И. В. Крыловой: *1* — $\chi_{катал}$; *2* — $\chi_{адс\ ZnO}$

Рис. 8. Магнитная восприимчивость активированного кристаллофосфора (по измерениям И. В. Крыловой): *1* — $\chi_{катал}$; *2* — длительность послесвечения

При изучении системы Fe^{3+}/уголь нами была получена похожая картина с прохождением парамагнитной восприимчивости адсорбционного слоя ионов железа через минимумы и максимумы (в той же области концентрации 0,02—0,1% Fe) с довольно точным повторением этих экстремумов на каталитической кривой (см. обзорную статью [10], рис. 63). В этом случае $\chi_{адс\ Fe^{3+}}$ при 0,03% составляет $\sim10000\cdot10^{-6}$. Таким образом, парамагнитные явления наблюдаются и в ионных слоях.

Они также имеют место в смешанных атомных слоях, как это показывает система 9 (табл. 1), где небольшая добавка серебра к палладированному углю сильно поднимает парамагнетизм катализатора, что отвечает $\chi_{адс\ Ag} = +3000\cdot10^{-6}$ (данные И. А. Зубовича и В. Б. Евдокимова). При этом также наблюдается близкий параллелизм между парамагнетизмом и каталитической активностью системы.

Как видно из табл. 1, особенно высокого уровня сверхпарамагнетизм достигает у активированного кристаллофосфора (полупроводника ZnS — Cu) *, причем здесь

---

* Кристаллофосфор готовили прогреванием ZnS, пропитанного раствором $CuSO_4$, без плавня при 800° С. Различные образцы не всегда показывали воспроизводимость послесвечения и восприимчивости, очевидно, из-за выделения серы. Однако образцы данного приготовления давали хорошую воспроизводимость этих показателей. На рис. 8 приведены образцы с наибольшей восприимчивостью и длительностью послесвечения.

аруживается симбатность между парамагнетизмом и длительностью послесвечения фосфора (рис. 8 и 9).

Это дает важное указание на то, что явление сверхпарамагнетизма связано с ктронными процессами в энергетических зонах носителя, так как большая длительность послесвечения определяется большой энергетической глубиной ловушечных ктронных уровней носителя и, следовательно, их большой заполненностью электронами.

Эффект сверхпарамагнетизма и его электронная природа ярко демонстрируется крытым в нашей лаборатории фотомагнитным эффектом [8], заключающимся в , что магнитная восприимчивость металлов и полупроводников в твердом и, особно, адсорбированном виде, при освещении сильно сдвигается в парамагнитную

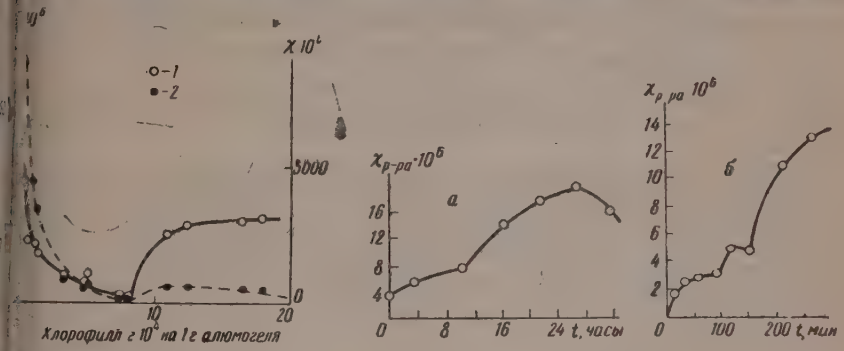


Рис. 9 Рис. 10

ис. 9. Магнитная восприимчивость хлорофилла, адсорбированного на γ-Al_2O_3 по мерениям Л. И. Некрасова: *1* — магнитная восприимчивость хлорофилла и γ-Al_2O_3; *2* — магнитная восприимчивость адсорбированного слоя хлорофилла на γ-Al_2O_3

ис. 10. *а* — фотомагнитный эффект у Pd-черни по [7]; *б* — фотомагнитный эффект у Pt/SiO_2 по [7]

ласть (рис. 10, *а* и *б*). Очевидно, что эффект сверхпарамагнетизма, возникающий ли усиливающийся при освещении дисперсных и адсорбированных металлов, уже акак не может быть отнесен за счет примесей (Селвуд, см. выше) *.

В табл. 2 приведены максимальные парамагнитные сдвиги указанных веществ ри освещении **.

Как видно из табл. 1, «органические полупроводники» типа хлорофилла (диамагнитного в кристаллическом и растворенном состоянии) также показывают очень сильный сверхпарамагнитный эффект в адсорбционных слоях как на хлоропластах листа, ак и на неорганических носителях. В этом случае эффект сверхпарамагнетизма, идимо, возникает в моно- и бимолекулярных слоях самого хлорофилла и связан олее с электронным состоянием этих слоев, чем с адсорбционной подстилкой.

Возможно, это связано с значительным резонансным взаимодействием хлорофилла в монослоях [11]. Как и в случае неорганических систем, переход к большим концентрациям хлорофилла уничтожает сверхпарамагнетизм слоя***.

Таким образом, мы видим, что разведенные адсорбционные слои, а также твердые растворы представляют область универсального парамагнетизма и даже сверхпарамагнетизма для адсорбированных металлов и других электронно-активных структур. Эффект верхпарамагнетизма, кроме сильного разведения слоя, что является, видимо, его

---

* Освещение самих носителей диэлектрической природы (SiO_2, Al_2O_3) практически не меняло их магнитных свойств.

** Образцы освещались кварцевой лампой без фильтра путем ряда экспозиций по 1 часу, разделенных перерывами в 30 мин. для отбора пробы. Увеличение парамагнетизма при освещении угля было подтверждено В. Б. Евдокимовым также методом Гуи.

*** Парамагнетизация хлорофилла в монослоях позволяет предполагать близкую аналогию с высоким парамагнетизмом так называемых келатных соединений, которые в магнитном отношении вообще приближаются к изученным нами адсорбционным системам Ме/носитель. Так например, тридентатные келатные соединения железа имеют молярную восприимчивость, равную $\sim$ 155000 10^{-6}[13]. В пересчете на 1 *г* железа это дает значение $\chi = 2770\cdot10^{-6}$ и отвечает почти 20 боровским магнетонам на атом железа.

необходимым условием, зависит также от природы наносимого вещества и носите
На разных сортах силикагеля (наиболее обследованного носителя) парамагнитн
восприимчивость адсорбированной платины варьирует довольно значительно:
$140 \cdot 10^{-6}$ до $566 \cdot 10^{-6}$. У адсорбированного палладия восприимчивость выше и ме
ется при вариации носителя в еще более широких границах: от $12{,}5 \cdot 10^{-6}$ (на W
до $7200 \cdot 10^{-6}$ (на угле). Возможно, это связано с легкостью перехода у палладі
$4d^{10}$—$5S$(0,8 eV). Палладий же дает и наиболее сильный фотомагнитный эффект.

Появление очень высокого парамагнетизма в сверхразведенных слоях ви
мо связано с активными центрами самого носителя (по-видимому, центрами с
чения), как это показывает параллелизм между ростом парамагнетизма адсорби
ванных атомов и тушением люминесценции носителя при этой адсорбции (см. [12

В случае металлов «парамагнетизация» в разведенных адсорбционных сло
является прежде всего результатом их атомизации, что подтверждается больш
материалом по катализу, полученным в нашей и других лабораториях на основе т
рии активных ансамблей [10].

Однако этот факт сам по себе не может объяснить столь огромного сдвига в
приимчивости в парамагнитную область, который в расчете на нанесенное вещест
эквивалентен возникновению десятков холостых электронов у одного атома на
симого металла.

Возможно, следует допустить, что каждый нанесенный атом вызывает «пар
магнетизацию» значительной области носителя, т. е. перестройку его электронн
зон, и поэтому наблюдаемый парамагнитный сдвиг фактически относится не к од
му нанесенному атому, а к частицам, заключенным в некоторой области носител

Однако мы не хотим сейчас связывать себя какой-либо определенной концепци
сверхпарамагнетизма *, рассчитывая, что применяемые сейчас новые методы — п
рамагнитный резонанс, экзоэлектронная эмиссия, орто-пара-превращение во
рода — дадут для этого дополнительные данные.

Поступила
19.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Б. Евдокимов, И. Н. Озерецковский и Н. И. Коб
зев, Ж. физ. химии, **26**, 135, 1952.
2. В. Б. Евдокимов, Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, **28**, 362, 1954.
3. Н. И. Кобозев, В. Б. Евдокимов, И. А. Зубови
А. Н. Мальцев, Ж. физ. химии, **26**, 1349, 1952.
4. П. Селвуд. Магнетохимия, ИЛ, Москва, 1958.
5. W. Trzebiatowski, E. Kubicka, A. Sliwa, Roczn. chem. 3
797, 1957; W. Trzebiatowski, E. Kubicka, Roczn. chem., **32**, 3, 195
6. П. Селвуд, Магнетизм и структура твердых катализаторов. Катализ. Вопрос
теории и методы исследования, Москва, 1955.
7. А. А. Лопаткин, Ж. В. Стрельникова, В. П. Лебедев, Ж
физ. химии, **30**, 196, 639, 1956.
8. И. В. Крылова, Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, **31**, 2725, 1957.
9. Л. А. Николаев, Сообщ. о научн. работах членов Всес. хим. о-ва и
Д. И. Менделеева АН СССР, вып. 1, 23, 1954.
10. Н. И. Кобозев, Успехи химии, **25**, 545, 1956.
11. E. Jacobs, A. Holt, E. Rabinowitch, J. Chem. Phys., **22**, 14
1954.
12. И. В. Крылова, В. И. Шехобалова, Н. И. Кобозев, Ж. фи
химии, **30**, 2282, 1956.
13. S. Lions and K. W. Martin, Journ. Amer. Chem. Soc., **79**, 2733, 1957.

---

* Объяснение сверхпарамагнетизма, которое приписывает нам Селвуд ([4]
стр. 415): «обычная пространственная ориентация электронных спинов заменяетс
преимущественной их ориентаций в направлении приложенного поля», нами в тако
виде не давалось.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 12

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

О КИНЕТИЧЕСКОМ ИЗОТОПНОМ ЭФФЕКТЕ ПРИ ВОДОРОДНОМ ОБМЕНЕ В ЖИДКОМ АММИАКЕ

Ф. С. Якушин, Ю. Г. Дубинский, Е. А. Яковлева и А. И. Шатенштейн

В настоящее время отсутствуют данные о кинетическом изотопном эффекте при реакциях водородного обмена с основаниями, существенные для суждения об их механизме. Для того чтобы восполнить этот пробел, мы измерили в аммиачном растворе при 25±0,02° кинетику обмена на протий трития и дейтерия в метиленовой группе флуорена. Препараты получены реакцией с флуоренилли́тием воды, содержащей тритий (активность ~10^{-3} *кю/л*) или дейтерий (98 ат. %). Часть опытов проведена с препаратом, приготовленным дейтерообменом с жидким дейтероаммиаком. На 0,05 *г* флуорена брали 10 *мл* NH_3. Реакцию обрывали, охлаждая раствор до —78°, аммиак отгоняли, а флуорен сжигали. В очищенной воде от его сожжения определяли дейтерий с точностью 1—2%. Для определения трития воду разлагали на цинке [1] и проводили измерения активности с точностью 2—3% при помощи счетчиков внутреннего наполнения (типа СБС-5 или СБМ-7) в смеси водород — бутан. Константы скорости вычисляли по уравнению первого порядка. Для тритийобмена получены следующие значения констант, $k \cdot 10^5$: 6,7; 7,1; 9,3; 8,1; 6,5; 8,5; 8,4: 8,5; 8,5 (среднее $\cdot 10^{-5}$сек.$^{-1}$). В параллельных опытах для дейтерообмена получено $k \cdot 10^4$: 1,7; 1,9; 1,6; 1,8; 1,7; 1,4; 1,5; 1,6; 1,6 (среднее $1,6 \cdot 10^{-4}$ сек.$^{-1}$). Таким образом, тритийобмен протекает в два раза медленнее дейтерообмена.

В прошлых работах лаборатории [2] неоднократно подчеркивалось сходство закономерностей реакций водородного обмена с сильными основаниями, например, KNH_2 в жидком NH_3, и реакций металлирования органических веществ щелочноорганическими соединениями. В литературе показано [3, 4], что углеводороды, содержащие тритий или дейтерий, металлируются соответственно медленнее, чем изотопно незамещенные соединения, а процесс металлирования рассматривается как реакция протофильного замещения водорода. Полученные нами данные свидетельствуют о том, что кинетический изотопный эффект имеет место и при водородном обмене с основанием, и поэтому можно полагать, что стадией, лимитирующей скорость обеих реакций, является разрыв связи между атомами углерода и водорода в переходном состоянии. Таким образом, названные реакции имеют сходный механизм — они происходят в результате атаки основания на водород связи C — H, т. е. вследствие кислотно-основного взаимодействия между углеводородом, выполняющим функцию кислоты, и реагентом — основанием. С такой трактовкой указанных реакций согласуются и все прочие их особенности.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
9.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Wilzbach, L. Kaplan, W. Brown, Science, 118, 522, 1953.
2. А. И. Шатенштейн, Успехи химии, 24, 377, 1955; 28, 3, 1959; Укр. хим. ж., 22, 3, 1956.
3. D. Bryce-Smith, V. Gold, D. P. N. Satchell J, Chem. Soc., 2743, 1954.
4. S. Gronowitz, K. Halvarson, Arkiv Kemi, 8, 343, 1955.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХЛОРИДА НАТРИЯ И ФТОРИДА ЛИТИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДВОЙНОЙ ЭФФУЗИОННОЙ КАМЕРЫ

П. А. Акишин, Л. Н. Горохов и Л. Н. Сидоров

В последние годы масс-спектрометрический метод исследования паров трудно летучих неорганических веществ находит все более широкое применение. Сущность метода состоит в измерении масс-спектра, который получается в результате ионизации электронами с энергией в несколько десятков электрон-вольт молекулярного пучка, истекающего из эффузионной камеры. Интенсивности ионных токов, возникающих при ионизации молекул различных веществ, можно связать с давлениями паров этих веществ в эффузионной камере. Далее, из зависимостей ионных токов от температуры эффузионной камеры может быть найдена теплота сублимации (или испарения) каждого из компонентов пара.

Очевидно, что для нахождения указанных характеристик необходимо выделить в масс-спектре ионные токи, которые отвечают отдельным компонентам пара. Однако зачастую оказывается, что одна и та же линия в масс-спектре принадлежит нескольким компонентам. Такая картина характерна, в частности, для галогенидов щелочных металлов, в парах которых обнаружены мономерные, димерные и, в некоторых случаях, тримерные молекулы. Перекрывание масс-спектров этих молекул, а также отсутствие данных об их сечениях ионизации, привело к тому, что в большинстве масс-спектрометрических работ, посвященных исследованию паров галогенидов щелочных металлов, были получены лишь качественные результаты (см., например работу [1]). Из рассмотрения кривых ионизации, полученных в работе [1], следует, что снижение энергии ионизирующих электронов с целью уменьшения роли диссоциативной ионизации не может привести к полному снятию перекрывания в масс-спектре. Поэтому необходимо найти способ расшифровки масс-спектра паров сложного состава, т. е. выделения из общих интенсивностей ионных токов частей, соответствующих ионизации молекул отдельных компонентов пара. Нахождение масс-спектров различных неорганических молекул представляет, кроме того, самостоятельный научный интерес.

Ранее одним из нас [2] был предложен метод расшифровки масс-спектра при наличии химического взаимодействия между веществами, присутствующими в паре, основанный на применении так называемой двойной эффузионной камеры. Ниже излагаются результаты применения двойной эффузионной камеры в масс-спектрометрическом исследовании испарения хлорида натрия и фторида лития. Работа проводилась на масс-спектрометре МС-4; подробное изложение теории метода, описание аппаратуры и методики измерений даны в [3]. Здесь укажем только, что исследуемое вещество помещается в нижнюю камеру и нагревается до температуры T_1. Эффузия пара происходит из верхней камеры, соединенной с нижней каналом; ее температура $T_2 (T_2 \geqslant T_1)$ определяет величину константы равновесия между отдельными компонентами пара.

В парах хлорида натрия содержатся молекулы мономера NaCl, димера Na_2Cl_2 и незначительное количество молекул тримера Na_3Cl_3, что следует из наличия в масс-спектре интенсивных ионных токов Na^+, $NaCl^+$, Na_2Cl^+ и слабого ионного тока $Na_3Cl_2^+$. Для расшифровки масс-спектра были проведены опыты при постоянной температуре верхней камеры и переменной температуре нижней камеры. Будем выражать связь между интенсивностями ионных токов молекул данного вида при помощи коэффициентов:

$$a_{kl} = I_{kl} / I_{ll},$$

где I_{kl} — часть интенсивности ионного тока I_k ($k = 0, 1, 2, 3$ — относится к Me^+, MeX^+, Me_2X^+ и $Me_3X_2^+$, соответственно) из мономерных ($l = 1$), димерных ($l = 2$) и тримерных ($l = 3$) молекул. Для хлорида натрия получены следующие результаты: $a_{01} = 2{,}35 \pm 0{,}08$; $a_{02} = 0{,}24 \pm 0{,}22$; $a_{12} = 0{,}17 \pm 0{,}04$. С использованием найденных коэффициентов a_{kl} были рассчитаны данные трех опытов по определению теплот диссоциации димерных и тримерных молекул хлорида натрия, $\Delta E_д$ и $\Delta E_т$, по следующим уравнениям реакций:

$$Me_2X_2 \rightleftarrows 2\,MeX, \quad (1)$$

$$Me_3X_3 \rightleftarrows MeX + Me_2X_2. \quad (2)$$

л опыты проводились при постоянной температуре нижней камеры и переменной пературе верхней камеры. Содержание молекул NaCl в парах контролировалось интенсивности $I_{11} = I_1 - a_{12}I_2$, содержание молекул Na_2Cl_2 — по интенсивности $= I_{22}$ (вклад тримера в ионные токи мономера и димера пренебрежимо мал). істо констант равновесия реакций (1) и (2) в уравнение изохоры реакции подвлялись пропорциональные им величины:

$$K_{д}^{*} = I_{11}^{2} / I_2, \quad K_{т}^{*} = I_{11} I_2 / I_3.$$

зультаты расчетов представлены в таблице. Значение $\Delta E_{д} = 45{,}4 \pm 0{,}8$ *ккал / моль* ходится в хорошем согласии с литературными данными. Значение $\Delta E_{т} = 34{,}2 \pm 1{,}2$ *ккал / моль* получено впервые.

Соединение	Теплоты сублимации, *ккал/моль*			Теплоты диссоциации, *ккал/моль*		Состав пара		
	ΔH_1	ΔH_2	ΔH_3	$\Delta E_{д}$	$\Delta E_{т}$	мономер	димер	тример
лорид натрия	—	—	—	45,4±0,8	34,2±1,2	1,00	0,34 (T=1002°K)	0,01
торид лития	62,4±1,5	65,3±1,7	74,9±1,0	57,3±2,7	50,7±2,6	1,00	0,73 (T=1098°K)	0,32

Для фторида лития, в парах которого содержатся соизмеримые количества молекул мономера, димера и тримера, из опыта по расшифровке масс-спектра были найдены значения коэффициентов $a_{02} = 0{,}46 \pm 0{,}13$; $a_{23} = 3{,}9 \pm 0{,}8$; обнаружено также, что вклад тримера в интенсивность линии I_0 (Li^+) пренебрежимо мал ($a_{03}I_3 \ll I_0$). Із температурных зависимостей ионных токов Li^+ (I_0), Li_2F^+ (I_2) и $Li_3F_2^+$ (I_3), полученных в пяти опытах с обычной эффузионной камерой, по уравнению Клаузиса — Клапейрона были рассчитаны теплоты сублимации мономера $\Delta H_{м}$, димера $\Delta H_{д}$ и тримера $\Delta H_{т}$ фторида лития. При расчетах содержание мономерных молекул LiF в парах определялось по величине $I_{01} = I_0 - a_{02}I_{22}$, димерных молекул Li_2F_2 — по величине $I_{22} = I_2 - a_{23}I_3$ и тримерных молекул Li_3F_3 — по I_3. Получены следующие результаты (*ккал / моль*): $\Delta H_{м} = 62{,}4 \pm 1{,}5$; $\Delta H_{д} = 65{,}3 \pm 1{,}7$; $\Delta H_{т} = 74{,}9 \pm 1{,}0$.

По уравнениям:

$$\Delta E_{д} = 2\Delta H_{м} - \Delta H_{д} - RT, \tag{3}$$

$$\Delta E_{т} = \Delta H_{м} + \Delta H_{д} - \Delta H_{т} - RT \tag{4}$$

ыли найдены теплоты диссоциации димерных и тримерных молекул фторида лития, *ккал / моль* [уравнения реакций (1) и (2)]:

$$\Delta E_{д} = 57{,}3 \pm 2{,}7; \quad \Delta E_{т} = 50{,}7 \pm 2{,}6.$$

По способу, предложенному Милном [4] и обобщенному нами на случай наличия в паре мономерных, димерных и тримерных молекул, из опытов с двойной эффузионной камерой были найдены отношения давлений мономера, димера и тримера в парах хлорида натрия и фторида лития (относительная величина давления пара тримера хлорида натрия оценена приближенно по интенсивности ионного тока $Na_3Cl_2^+$). Данные по теплотам сублимации и диссоциации и составу пара суммированы в таблице.

На примере полученных результатов ясно, что применение двойной эффузионной камеры позволяет получать количественные результаты при измерении теплот сублимации компонентов пара и теплот реакций в газовой фазе. Кроме того, метод Милна [4], впервые использованный в настоящей работе, дает возможность находить относительный состав пара, не прибегая к каким-либо предположениям о величинах сечений ионизации молекул. Сочетание обоих методов позволяет проводить полное количественное исследование паров сложного состава и термодинамики процессов испарения в границах применимости эффузионного метода, при наличии химического равновесия между компонентами пара.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 9.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Berkowitz, W. A. Chupka, J. Chem. Phys., 29, 653, 1958.
2. Л. Н. Горохов, Вестн. МГУ, № 6, 231, 1958.
3. П. А. Акишин, Л. Н. Горохов, Л. Н. Сидоров, Вестн. МГУ, № 6, 1959.
4. T. A. Milne, J. Chem. Phys., 28, 717. 1958.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 1

ИЗ ИСТОРИИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ИЗ ИСТОРИИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ И РАЗВИТИЯ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

(К столетию со дня рождения Сванте Аррениуса)

В текущем году исполняется 100 лет со дня рождения крупнейшего физико-химика шведского ученого С. Аррениуса — основателя теории электролитической диссоциации. Создание этой теории, которая привела к более глубокому пониманию истинной природы растворов, явилось крупнейшим завоеванием научной химической мысли конца XIX столетия.

Однако, по признанию самого Аррениуса [1], ни одна теория не создается одним человеком*. Создание теории электролитической диссоциации явилось завершающим этапом исследований ряда ученых, предшественников Аррениуса.

Мысль о том, что растворенные соли распадаются на заряженные разноименные частицы, относится к первой четверти XIX в. и связана с именем литовского химика Т. Гроттуса. В своей работе «Разложение воды и растворенных в ней тел гальваническим током» [2], опубликованной в 1805 г. и явившейся результатом экспериментальных исследований, Т. Гроттус, основываясь на положении о непосредственной связи электрических и химических процессов, выдвинул первую теорию электропроводности. В данной работе он высказал идею о том, что между частями молекул под действием тока происходит непрерывный взаимный обмен, обусловливающий перенос тока через раствор. В дальнейшем он развил эту же идею в своей обширной статье «О химическом действии света и электричества» [3] и пришел к взгляду, что взаимный обмен заряженных частей молекул имеет место и без пропускания через раствор тока.

Воззрения Т. Гроттуса на состояние растворенных солей на много десятилетий опередили науку того времени и поэтому не обратили на себя должного внимания. Тем не менее, его теория электропроводности господствовала в науке вплоть до последнего времени. К идее о взаимном обмене частей молекул приходит самостоятельно в 1839 г. Гей-Люссак [4]. Рассматривая смеси водных растворов двух различных солей, он пришел к заключению, что в таких случаях в растворе будет присутствовать четыре соли, например, в смеси K_2SO_4 и $Ca(CH_3CO_2)_2$ будут существовать также и KCH_3CO_2 и $CaSO_4$. Свою гипотезу Гей-Люссак назвал «принципом независимых перемещений между кислотами и основаниями» ** или принципом «эквиполярности». Согласно этому принципу, как видно, Гей-Люссак предполагал наличие постоянного обмена между составляющими молекулы частями.

Особенно двинулось вперед исследование различных свойств растворов во второй половине XIX в. Это было обусловлено, в основном, двумя обстоятельствами: ростом химического производства и усовершенствованием количественных методов изучения различных свойств растворов. В это время появляется большое количество как теоретических, так и экспериментальных трудов по физике и химии [5—6].

В 1857 г. появилась работа Р. Клаузиуса «О проводимости электричества в электролитах» [7], в которой он, распространяя закон Ома на электролиты, пришел к выводу, что в их растворах существуют распавшиеся на ионы молекулы. Теория электропроводности Р. Клаузиуса получила широкую известность. Многие ученые ссылались на нее, чтобы объяснить природу электропроводности, диффузии, скоростей химических реакций и т. д. в растворах.

К мысли о самопроизвольном распаде молекул электролитов в растворах во второй половине XIX в. приходит ряд исследователей. В 1953 г. в докторской диссертации А. С. Савельев [8], опровергая взгляд М. Фарадея, показал, что прохождение слабых токов через раствор электролита также подчиняется законам электролиза.

---

* В указанной монографии С. Аррениус писал, в частности, что он часто, «находил полезным обращаться к историческим данным, особенно в свете того, чтобы дать гармоническое развитие данного предмета, обстоятельство, которое часто забывается до такой степени, что физико-химия обычно представляется так, как будто бы она явилась подобно Минерве, выскочившей совершенно развитой из головы Юпитера».

** Напомним, что во время Гей-Люссака за кислоту принимались ангидриды кислот, например SO_3, за основание — окислы металлов, например NaO.

полагал, что «разложение» электролитов на ионы облегчается разбавлением ра водой и повышением его температуры.

Используя эти соображения, А. С. Савельев объяснял полученный им максим электропроводности для растворов серной кислоты.

В 1858 г. В. Гитторф [9] в статье «О переносе ионов во время электролиза» также сказался за самопроизвольный распад молекул электролитов на ионы.

К тому же выводу пришел в 1880 г. Г. Гельмгольц [10], считая, что «свободному ижению положительно и отрицательно заряженных ионов не препятствуют никие иные (химические) силы, как только силы их электрических притяжений и талкиваний».

Исходя совершенно из других данных, к мысли о самопроизвольном распадении олекул электролитов пришли также Ф. Кольрауш [11] (эквивалентная электропродность — аддитивная величина), И. Лонг [12] (диффузия и электропроводность — зультат движения самопроизвольно распавшихся молекул).

Для изучения свойств растворов большое значение имели исследования Ф. Рауля 3] по криоскопии. После своих фундаментальных исследований он предположил, о растворы обладают аддитивными свойствами, которые обусловливаются полоительным и отрицательным «радикалами» растворенных солей. Он утверждал, что ольшинство физических действий, производимых солями, растворенными в воде зляются суммой действий, производимых в отдельности электроположительными электроотрицательными радикалами, которые входят в состав соли и которые действуют так, как будто они просто смешаны в жидкости». Таким образом, Ф. Рауль плотную подошел к гипотезе о диссоциации растворенных солей на ионы. Но, немотря на это, он не смог объяснить значительного понижения точек замерзания водых растворов неорганических солей по сравнению с точками замерзания растворов ех же солей в органических растворителях.

Как известно, это смогла сделать только теория электролитической диссоциации . Аррениуса. Важную роль в появлении работ С. Аррениуса по электропроводности растворов сыграли труды нашего соотечественника Р. Э. Ленца [14] — сына известного русского академика Э. Х. Ленца. На труды Р. Э. Ленца неоднократно ссылаются С. Аррениус [15], И. А. Каблуков, В. Оствальд и другие химики и физики. А. И. Шаенштейн в своей монографии совершенно справедливо отмечает: «Работы Ленца привлекли внимание Аррениуса и были одним из важных стимулов при выборе им емы своей докторской диссертации «Исследования о гальванической проводимости электролитов» [16].

В чем же основная заслуга Р. Э. Ленца? В своих исследованиях электропроводности он впервые применил нормальность растворов [17]. Это нововведение оказалось весьма целесообразным, так как дало возможность связать электропроводность растворов со свойствами растворенных молекул. Отметим, что в то время ученые использовали весовые процентные концентрации. Результаты его исследований показали, что эквивалентные проводимости всех исследованных им неорганических солей уменьшаются с возрастанием концентрации растворов и увеличиваются с их разбавлением [18]. В связи с этим он определяет предельную электропроводность графическим путем. Этим вопросом заинтересовался двумя годами позднее Ф. Кольрауш, который, исходя из подвижностей ионов, нашел для предельной электропроводности соответствующее уравнение. Р. Э. Ленц [19] впервые провел количественные исследования электропроводности в неводных растворах. Говоря о воде как растворителе, он считал, что она может играть «одну из двух ролей: она или приводит вещество в такое состояние, при котором прохождение тока вообще возможно, или же оказывает некоторое механическое сопротивление движению частиц ионов, образующихся при электролизе». При этом Р. Э. Ленц приходит к выводу, что при растворении солей и кислот они становятся более электропроводными. Так, безводная соляная кислота — не проводник, водный ее раствор «принадлежит к числу наилучше проводящих электролитов». Поэтому он допускает, что молекулы солей, кислот и оснований при растворении распадаются на более мелкие «частицы» — ионы.

К идее о распадении растворимых солей на части при изучении скорости растворения металлов пришел в 1881 г. Н. И. Каяндер [20].

Итак, во второй половине XIX в. ученые различными путями приходят к одному и тому же выводу: молекулы электролитов распадаются в растворе на заряженные частицы — ионы.

Однако для окончательного решения этого вопроса потребовалась напряженная работа выдающихся ученых конца прошлого века. Впервые разрозненные взгляды исследователей на самопроизвольное распадение молекул электролитов на ионы были обобщены в 1884 г. С. Аррениусом [15] в виде теории, и в этом его великая заслуга. Он дал количественные определения электропроводности в зависимости от «степени диссоциации», понятия, введенного им для характеристики способности электролитов распадаться на ионы. Способностью молекул электролитов давать в растворах ионы С. Аррениус объяснял реакционную способность растворов. В 1887 г. он [21] показал, что поправочный коэффициент i в уравнении Вант-Гоффа $PV = iRT$ можно вычислить, исходя из представлений теории электролитической диссоциации. Оказалось, что значения i, найденные из электропроводности, осмотического давления, криоскопии и эбулиоскопии растворов элек-

тролитов были очень близки друг к другу. С. Аррениус объяснил с позиций теори электролитической диссоциации закон независимого движения ионов и постоянст теплот нейтрализации кислот сильными основаниями. Все это оказало решающ влияние на последующие исследования в области растворов.

Существенными недостатками теории электролитической диссоциации являло то, что она была не применима к растворам сильных электролитов и не учитыва взаимодействие между растворенным веществом и растворителем.

И. А. Каблуков [22], В. А. Кистяковский [23], опираясь на исследовани Д. И. Менделеева, впервые показали, что в водных растворах ионы гидратирован Восприняв основы теории С. Аррениуса, И. А. Каблуков и В. А. Кистяковский уж в своих первых работах показали необходимость объединения химической теори растворов Д. И. Менделеева и теории электролитической диссоциации С. Аррениус Сейчас общепризнано, что взаимное обогащение химической теории растворов теории электролитической диссоциации дает возможность глубже вникнуть в истин ную природу растворов.

Е. А. Будрейк

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Arrhenius, Theories of solutions, London, 1923, Introdaction, p. p. XVIII—XVIII.
2. T. Grotthus, Ostwald's Klassiker, No. 152, Leipzig, 1906, s. s. 3—12.
3. T. Grotthus, Ostwald's Klassiker, No. 152, Leipzig, 1906, s. s. 151—181.
4. M. Gey-Lussac, Ann. de Chemie, 1839, 70, p.p. 407—434.
5. A. Williamson, Phil. Mag, 1850, 37, p.p. 350—362.
6. H. Sainte-Claire-Deville, Compt. Rend., 1857, 45, p.p. 857—861
7. R. Clausius, Ann. d. Phisik, 1857, 101, s. s. 338—349.
8. А. С. Савельев, О гальванической проводимости жидкостей, Казань, 1953.
9. W. Hittorf, Ann. d. Phisik, 1858, 103, s. s. 50—72.
10. H. Helmholtz, Ann. d. Phisik, 1880, 11, s. s. 737—759.
11. F. Kohlrausch, Ann. d. Phisik, 1879, 6, s. s. 169—432.
12. I. Long, Phil. Mag., 1880, 9, p. p. 313—329 u 413—432.
13. F. M. Raoult, Compt. Rend., 1885, 4, p.p. 401—430.
14. Е. А. Будрейко, Вторая научная конференция аспирантов и младших научных сотрудников, Институт истории естеств. и техн. АН СССР, 1956, стр. 11—16.
15. S. Arrhenius, Ostwald's Klassiker, No. 160, Leipzig, 1907, S. 3.
16. А. И. Шатенштейн, Теория кислот и оснований, Госхимиздат, 1949, стр. 48.
17. Р. Э. Ленц, Журнал русского физико-химического общества, ч. хим., 1877, т. 9, вып. 3, стр. 57—58.
18. Р. Э. Ленц, Bullet. de l'Acad. de Sc.S-Petersb., 1877, 10, стр. 299—323.
19. Р. Э. Ленц, Известия технолог. института, 1884, 4, стр. 1—91.
20. Н. Н. Каяндер, Журнал русского физико-химич. общ., ч. хим., 1881, 13, вып. 3, 5,7, стр. 246—268, 331—343, 457—479.
21. S. Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 1887, Bd. 1, S. S. 631—645.
22. И. А. Каблуков, Современные теории растворов (Вант-Гоффа и Аррениуса) в связи с учениями о химическом равновесии, М., 1891.
23. В. А. Кистяковский, Zeitschr. f. Phys. Chem. 1890, 6, 97—121.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 12

СОДЕРЖАНИЕ т. XXXIII ЗА 1959 г.

ВЫПУСК 1

. Г. Чухланцев. Определение констант диссоциации мышьяковой кислоты 3
. Д. Степухович и Б. И. Биргер. Кинетика и механизм распада углеводородов 8
. Ф. Яхонтова, Е. М. Савицкая и Б. П. Брунс. Константы равновесия ионообменного процесса на карбоксильных катионитах с участием иона стрептомицина 15
. А. Акишин, В. П. Спиридонов и А. Н. Ходченков. Электронографическое исследование строения молекул. IX 20
. В. Ткаченко, В. С. Этлис, Л. В. Ступень и Л. П. Кофман. Совместная полимеризация хлористого винила со стиролом и пентахлорстиролом. 25
. П. Колесов и С. М. Скуратов. Об учете влияния побочных процессов в калориметрических измерениях 32
. А. Чалтыкян, Е. Н. Атанасян, Н. М. Бейлерян и Г. А. Мармарян. Кинетика реакций перекисей в растворах. II. 36
Н. А. Славинская, С. А. Каменецкая и С. Я. Пшежецкий. Влияние озона на воспламенение углеводородов. II 45
Л. А. Зайденман и Р. М. Перская. О жидкостных диффузионных электродах. (О начальном наклоне поляризационных кривых) 50
В. А. Медведев, В. В. Коробов и В. Ф. Байбуз. Исследование термодинамических свойств веществ методом взрыва в сферической бомбе. II 58
М. М. Егоров, В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников и В. В. Мурина. Влияние природы поверхности силикагеля и кварца на их адсорбционные свойства. III 65
А. К. Скрябин. Процесс экстракции 74
А. Н. Крестовников и В. Н. Вигдорович. К теории образования твердых растворов металлических систем 78
Н. Д. Косов и О. В. Ривин. Определение количеств тепла методом измерения теплового потока 83
С. А. Николаева и У. В. Пальм. Исследование электрокапиллярных кривых на ртути, содержащей небольшие количества примеси меди . . 91
Д. Д. Чегодаев. О кристаллическом состоянии полимеров. I 96
В. В. Карасев и Б. В. Дерягин. Измерения граничной вязкости по кинетике утоньшения смачивающих пленок жидкостей в процессе сдувания 100
И. Г. Рысс и Д. Б. Донская. Общая константа равновесия гидролиза иона тетрафторобората BF_4^-. 107
А. М. Евсеев. Эффект упорядочения в теории растворов 112
Р. М. Флид, В. А. Миронов, В. М. Островская и Н. И. Аронова. Кинетика и механизм каталитических превращений ацетилена. III . 119
Г. А. Тедорадзе. Кинетика окисления ионов хлора на платине 129
Ю. К. Делимарский и А. В. Городыский. К вопросу о напряжении разложения электролитов 137
Н. М. Селиванова и Г. А. Зубова. Термодинамические свойства селената стронция 141
В. А. Зарубин. К расчету термодинамических активностей в тройных системах 147
О. А. Реутов, И. П. Белецкая и Р. Е. Мардалейшвили. Кинетика симметризации ртутноорганических солей. I. 152
Ш. М. Коган. Статистика адсорбированных частиц в электронной теории хемосорбции 156
Г. Г. Девятых, Н. Х. Аглиулов и И. А. Фролов. Влияние скорости отбора дестиллята на разделительную способность ректификационных колонн 161
В. И. Кравцов. Осциллографическое исследование кинетики электродных процессов, протекающих на металлических электродах 165
А. Е. Луцкий и Л. А. Кочергина. Внутримолекулярная водородная связь и дипольные моменты органических соединений. II 174

Б. В. Спицын и Л. Г. Майдановская. Термическая диссоциация пятиокиси ванадия 18
Т. Н. Сумарокова и Я. А. Фиалков. О криоскопическом методе физико-химического анализа (классификация диаграмм) 18
Т. В. Антипина и Е. Н. Авдонина. Влияние фтористого бора на каталитическую активность окиси алюминия и алюмосиликатов 19
А. Ю. Кошевник, М. М. Кусаков и Н. М. Лубман. Влияние поверхностноактивных веществ на движение газовых пузырьков в углеводородных жидкостях 19
Д. П. Добычин и Т. Ф. Целлинская. Ускоренный метод адсорбционного определения величины поверхности сорбентов 20
Т. Н. Шаронова, Н. И. Федулова и А. И. Красильщиков. Исследование условий возникновения и развития питтинговой коррозии железа 20
Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, М. И. Маркин и Н. М. Эмануэль. Кинетика валентных превращений стеарата марганца в ходе начальной микроскопической стадии катализированного окисления декана 21
И. К. Маршаков и И. Л. Розенфельд. Механизм коррозии металлов в зазорах и щелях. V. 21

Методы и техника физико-химического исследования

М. И. Иванов и В. А. Тумбаков. Калориметрическая бомба для определения теплот реакций между газообразными и конденсированными веществами, вступающими в реакцию при их соприкосновении 22

Письма в редакцию

Н. Н. Путилова. Температурный коэффициент скорости коррозии в присутствии ингибиторов 226
А. Р. Мягкова и И. Н. Путилова. Фенолы-ингибиторы коррозии свинца в воде 228
В. К. Семенченко и К. В. Архангельский. О диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерях бинарных жидких систем в критической области 230
Г. С. Ушакова и Е. Н. Еремин. Образование озона из продуктов диссоциации CO_2 в тлеющем разряде 233

Хроника

К. В. Астахов, М. М. Дубинин, К. В. Чмутов и Б. В. Некрасов. Сергей Александрович Вознесенский (1892—1958). 234

ВЫПУСК 2

П. Н. Коваленко. Применение полярографа для изучения влияния сильных электролитов на процесс электролиза меди и кобальта 241
С. С. Спасский, А. И. Тарасов и А. В. Токарев. Сополимеризация ненасыщенных полиэфиров с виниловыми мономерами. I. 249
Т. А. Кудрявцева и Н. М. Чирков. Кинетика реакции обмена хлора в изомерных β-хлоркротоновых кислотах. II. 255
Д. Д. Чегодаев и Н. А. Бугоркова. О кристаллическом состоянии полимеров II. 262
Н. А. Славинская, С. А. Каменецкая и С. Я. Пшежецкий. Влияние озона на воспламенение углеводородов. III. 271
В. Б. Коган и Т. С. Толстова. О свойствах трехкомпонентных азеотропных смесей, образованных компонентами с ограниченной взаимной растворимостью. II. 276
А. В. Сторонкин и Н. П. Маркузин. О форме изотерм расслаивания тройного раствора триэтиламин-фенол-вода для 15° и 35° С 279
И. Л. Ройх. Эмиссия электронов и H_2O_2 при коррозии металлов 288
А. П. Руцков. К вопросу о взаимосвязи между объемными и теплоемкостными свойствами водных растворов электролитов 294
Ю. Н. Шейнкер, И. Я. Постовский и Н. М. Воронина. О таутомерии некоторых производных гетероциклических соединений. VII. . 302
А. М. Рубинштейн, Ю. А. Эльтеков и К. И. Словецкая. Пористая структура и удельная поверхность $NiO - Al_2O_3$ катализаторов и их изменение при вариации состава и условий термической обработки 310
А. Г. Стромберг и К. Р. Воронова. Влияние периода капания на потенциал полуволны марганца и вычисление плотности тока обмена марганца 318

В. А. Загорученко. Упругость паров жидкого метана 326
В. П. Васильев, Е. К. Золотарев и К. Б. Яцимирский. Энтропии газообразных одноатомных ионов 328
А. Е. Луцкий и В. В. Дорофеев. Внутримолекулярная водородная связь и дипольные моменты органических соединений. III. 331
А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина и В. К. Доронина. Влияние молекулярного веса стеклообразных полимеров на плотность упаковки их цепей. II. 335
Ан. П. Несмеянов, Л. А. Смахтин, Д. Я. Чопоров и В. И. Лебедев. Исследование по термодинамике твердых растворов золота с серебром и медью. I. 342
К. И. Носова, А. А. Раков и В. И. Веселовский. Изучение электрохимического поведения озона на платиновом электроде методом катодной полярографии 349
Л. К. Лепинь, А. Я. Вайваде и З. Ф. Ошис. Кинетика окисления железа в растворах смесей солей [$KCl(K_2SO_4) + K_3PO_4$ (K_2HPO_4, K_2CO_3)] 357
И. И. Аппенин. О кинетике анодных процессов. II. 367
И. Г. Рысс и С. Л. Идельс. Кинетика гидролиза трифтор-аммин-бора $H_3N:BF_3$ 374
Ким Ен Хо. Влияние электростатического взаимодействия молекул на термодинамические функции раствора 381
А. А. Исирикян, А. В. Киселев и Б. А. Фролов. Теплота адсорбции нормальных алканов на силикагеле 389
В. А. Юркова и В. В. Некрасов. Электродные потенциалы сплавов Cd—Sb 395
Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, М. И. Маркина и Н. М. Эмануэль. Кинетика взаимодействия гидроперекиси децила со стеаратом марганца в *н*-декане 398
Д. К. Попов. Эффект Сцилларда—Чалмерса в хроматах и бихроматах при облучении их γ-квантами 405
И. Л. Розенфельд и И. К. Маршаков. Механизм коррозии металлов в узких зазорах и щелях. VI 411
Л. Г. Антонова, Ф. П. Ивановский, Т. Г. Фильченкова, А. И. Красильщиков. Адсорбционные явления в системе водород — углекислота — окись углерода — водяной пар. I. 416
Г. В. Быков. Об электроотрицательностях галогенов и дипольных моментах галогенметанов 422
Р. В. Кучер и М. А. Ковбуз. О роли водной фазы в процессе эмульсионного окисления изопропилбензола 429
И. А. Зайденман. К теории жидкостных диффузионных электродов. II. 437
Е. А. Ефимов и И. Г. Ерусалимчик. Исследование емкости германиевого электрода 441
А. Ф. Постовская и А. С. Кузьминский. Исследование структурных изменений вулканизатов каучука под действием азотной кислоты . . 447
Ф. М. Перельман, А. Я. Зворыкин и С. К. Шахова. О каталитической активности редких элементов в реакции разложения перекиси водорода. II. 452
В. Б. Миллер, М. Б. Нейман и С. П. Солодовников. Исследование реакции изотопного обмена между CH_2J_2 и J_2 методом прерывистого освещения 457
М. Т. Дмитриев и С. Я. Пшежецкий. Радиационное окисление азота. IV 463
Д. Ф. Соколова, Н. М. Морозов и М. И. Темкин. Кинетика синтеза аммиака при низких давлениях в условиях диффузионного торможения 471
Г. Л. Слонимский и Е. В. Резцова. О механических явлениях в полимерах. I. 480
Н. Н. Грацианский и А. К. Рябов. Поверхностные явления при коррозии твердых растворов металлов 487
Н. П. Кейер. Исследование природы отклонений закономерностей химической адсорбции от ленгмюровских при помощи изотопных методов. I. . . 492

Методы и техника физико-химического исследования

В. Т. Авгуль. Денситометр погружения 500

Дискуссия

К. Г. Скориков. Замечания к статьям П. В. Немцова [1,2] 501

Письма в редакцию

Т. В. Роде и А. А. Маненков. К вопросу о валентном состоянии ионов хрома в соединениях, образующихся при термическом разложении хромового ангидрида 50

Хроника

А. А. Толстопятова. Алексей Александрович Баландин (к 60-летию со дня рождения). 50
Л. О. Апельбаум, А. И. Гельбштейн, Н. В. Кулькова и Н. М. Морозов. Михаил Исаакович Темкин (К 50-летию со дня рождения). 507

ВЫПУСК 3

Направить все усилия советских физико-химиков на создание материально-технической базы коммунизма 513
В. Ю. Урбах. К вопросу о критическом состоянии при переходах жидкость—газ 515
Е. Л. Зорина и В. К. Семенченко. Влияние изоамилового спирта на критические явления в системе триэтиламин—вода. 523
Н. Д. Соколов. Об энергии сопряжения 534
Б. А. Поспелов. Вязкость двойных свинцовосиликатных, свинцовоборатных и свинцовофосфатных стекол в интервале температур размягчения и отжига 543
Б. А. Поспелов. Вязкость некоторых стекол в интервале температур размягчения — отжига III. 547
Я. Ф. Меженный. О зависимости λ_0 от η и D среды 550
А. В. Токарев и С. С. Спасский. Сополимеризация ненасыщенных полиэфиров с виниловыми мономерами. II 554
А. М. Маркевич, И. И. Тамм и Ю. Н. Рябинин. Роль закалки в реакции синтеза окиси азота. I. 559
А. В. Командини и А. К. Бонецкая. Плотности и молярные объемы некоторых органических соединений в широком интервале температур . . 566
Е. Е. Никитин. О нарушении теплового равновесного распределения при термической диссоциации двухатомных молекул 572
А. В. Сторонкин и Н. П. Маркузин. Исследование общего и парциальных давлений пара компонентов тройного расслаивающегося раствора триэтиламин-фенол-вода при 15° и 35° С. 581
П. Г. Синицын. Обмен ионов бария и водорода на пермутитах 589
А. А. Тагер и О. Попова. Влияние молекулярного веса стеклообразных полимеров на плотность упаковки их цепей. III. 593
Ан. Н. Несмеянов, Л. А. Смахтин и В. И. Лебедев. Исследование по термодинамике твердых растворов золота с серебром и медью. II. . . . 599
В. А. Загорученко. Уравнения состояния для пропана, изобутана и неопентана 607
Н. Д. Томашов и Р. М. Альтовский. Исследование механизма электрохимической коррозии титана . I. 610
Р. В. Кучер. Действие стеарата кобальта и озона при жидкофазном и эмульсионном окислении кумола 617
Л. С. Александрова, С. Ю. Елович и К. В. Чмутов. Динамика сорбции ионов на катионитах разных типов. I. 627
Г. В. Сакович. К вопросу о температурной зависимости скорости полиморфных превращений аммиачной селитры 636
Н. С. Ениколопян. Об изменении порядка реакции с температурой при окислении углеводородов 642
В. В. Ястребов и Н. И. Кобозев. Физико-химия концентрированного озона. IV 649
Е. В. Резцова, Б. Г. Липкина и Г. Л. Слонимский. О механохимических явлениях в полимерах. II. 656
Я. З. Казавчинский и В. А. Загорученко. Уравнения состояния и термодинамические свойства пропилена 662
В. С. Россихин и Н. А. Нестеренко. Измерение тока насыщения во внешнем конусе чистого и солесодержащих пламен 665
К. М. Горбунова и К. П. Лебедева. Влияние поверхностноактивных веществ на форму кристаллов и текстуру осадков цинка 669
Н. Н. Грацианский и Н. А. Богачева. Исследование коррозионной стойкости твердых растворов металлов методом радиоактивных изотопов. Система In — Pb 677
Э. А. Гюннер. Уравнение плотности двойных водных растворов 683
Л. С. Сапиро. Влияние поверхностей раздела на интенсивность и степень дегазации жидкости под вакуумом 688

Г. Майрановский. О форме полярографических волн при каталитическом выделении водорода с обратимой электрохимической стадией 691
П. Райзер. Образование окислов азота в ударной волне при сильном взрыве в воздухе 700
Н. Цветков и О. В. Каллистов. Светорассеяние и вязкость растворов фракций полипаратретичнобутилфенилметакрилата в ацетоне . . 710
П. Шорыгин и З. Б. Алауне. Исследование растворов ароматических аминов в органических кислотах 717
Ф. Капустинский и Р. Т. Каньковский. Термохимия изотопов. II. 722

Методы и техника физико-химического исследования

П. Тимофеев. Резервуар для манометра Мак-Леода 727

Дискуссия

Р. Грабовски. О соотношениях между энергией электронного возбуждения и энергией электровосстановления ароматических молекул 728
В. Ламп и Ф. Г. Филд. О сродстве метана к протону, определенном методом ионного удара 732

Письма в редакцию

М. Панченков, А. М. Толмачев и В. Б. Кондратова. О новом методе разделения изотопов 734
А. Баландин, Викт. И. Спицын, Л. И. Барсова и В. И. Дуженков. Радиационный метод получения платинового катализатора . 736

Хроника

А. Гольберт и К. С. Пономарева. Александр Абрамович Жуховицкий (к 50-летию со дня рождения) 738
И. Герасимов и К. Д. Щербакова. Андрей Владимирович Киселев (к 50-летию со дня рождения) 740

ВЫПУСК 4

Ф. Ф. Чешко. Об амфотерности бензольного кольца. I. 745
И. Алексеенко и И. У. Мишустин. Изучение совместимости трехкомпонентных смесей полимеров 757
М Маркевич, И. И. Тамми и Ю. Н. Рябинин. Роль закалки в реакции синтеза окиси азота. II. 764
И. Смирнова и Б. Ф. Ормонт. Об определении поверхностного натяжения при высоких температурах методами висящей и натекающей капли 771
А. А. Алчуджан и М. А. Мантикян. Исследование смешанных адсорбционных катализаторов гидрирования. I. 780
Е. Н. Пицхелаури и В. В. Ястребов. Физико-химия концентрированного озона. V. 790
Г. Л. Слонимский и Г. П. Другова. О механо-химических явлениях в полимерах. III. 793
Ф. И. Бусол. Кинетика восстановления паров ZrJ_4 металлическим цирконием. 799
В. Н. Толмачев, Г. Г. Ломакина и Л. А. Штучкина. Спектрофотометрическое исследование реакции взаимодействия 1-8-диокси-2-(2′-оксиазобензол), 3-6 нафталин дисульфоната натрия с ионами цинка. . 808
А. Н. Киргинцев. Влияние флуктуаций на коэффициент активности бинарных неэлектролитов вдали от критической температуры растворения 813
З. С. Друтман. Физико-химический анализ систем, образованных спиртами с органическими кислотами. II. 822
С. Л. Киперман и А. А. Баландин. Энергия связи поверхности металлических катализаторов с водородом и дейтерием 828
С. Я. Магарик и В. Н. Цветков. Оптическая анизотропия полиметилметакрилата, поли-*n*-трет-бутилфенилметакрилата и их сополимеров . . 835
А. Н. Борисевич и С. П. Мискиджьян. Исследование константы электролитической диссоциации роданистоводородного аллилортотолуидина в водно-спиртовых растворителях 840
Т. Б. Биринцева и Б. Н. Кабанов. Исследование адсорбции анионов на платине методом переменного тока 844
Г. А. Мартинюк и А. И. Шлыгин. О механизме гидрирования нитробензола в присутствии жидкой фазы 852

А. Т. Давыдов и Ю. А. Толмачева. Исследование динамики ионного обмена на сульфоугле 83
И. И. Иоффе, Я. С. Левин и И. Г. Кронич. Исследования в области кинетики и механизма парофазного окисления ароматических углеводородов. VII 81
Д. Н. Добычин и Ц. М. Клибанова. Модельное изучение регенерации алюмосиликатных катализаторов крекинга. I. 81
Д. Г. Кнорре, Л. Г. Чучукина и Н. М. Эмануэль. О явлении критической концентрации $Cu(C_{17}H_{55}COO)_2$ в реакции катализированного окисления *н*-декана 8
А. И. Гуревич и Ю. Н. Шейнкер. О таутомерии некоторых производных гетероциклических соединений. VIII. 8
Е. А. Матерова, В. В. Моисеев и С. П. Шмитт-Фогелевич. Сравнительное исследование электродных и обменных свойств стеклянного электрода с применением радиоактивных индикаторв. I. 8
А. В. Воронов. О приближенном решении некоторых уравнений высших степеней, возникающих при расчете химических равновесий. II. 9
В. Э. Паст и З. А. Иофа. Определение емкости ртутного катода по спаду потенциала после выключения поляризующего тока 9
И. И. Бударов. Уравнение для скорости испарения жидкостей в условиях вынужденной конвекции 9
М. А. Калико, Ю. С. Никитин и Т. В. Федорова. Влияние условий приготовления гидрогелей окиси кремния и окиси алюминия на структуру и активность смешанных алюмосиликатных катализаторов 9
А. И. Левин и В. И. Фаличева. О механизме торможения коррозии наложенным извне током и совместном разряде ионов цинка и водорода 9
О. И. Федосеева, Е. П. Черневаи Н. Н. Туницкий. Исследование кинетики ионообменной сорбции. II. 9

Методы и техника физико-химического исследования

Э. Э. Финкель и К. В. Чмутов. Применение проточного счетчика для измерения влагопроницаемости пленок из синтетических материалов при помощи воды, меченной тритием 9

Дискуссия

Я. И. Турьян. Кислородное перенапряжение на никелевом аноде 94
Ю. Е. Эйзнер. По поводу статьи Бхатнагара, Бисваса и Гарпури о теории концентрационной зависимости вязкости растворов полимеров 95
В. Л Тальрозе и Е. Л. Франкевич. О ионно-молекулярных реакциях в газовой фазе и методе ионного удара 95

ВЫПУСК 5

Е. Л. Зорина и В. К. Семенченко. Влияние сульфата натрия на критические явления в системе триэтиламин — вода 96
А. Е. Луцкий и А. Н. Панова. Водородная связь и физические свойства некоторых замещенных фенола и анизола. V. 970
А. В. Командин и А. К. Бонецкая. Диэлектрическая проницаемость сложных эфиров ортогидроксибензойной кислоты в широком интервале температур 976
А. А. Алчуджан и М. А. Инджикян. О каталитических свойствах системы Pt + Au 983
Г. Л. Слонимский, В. А. Каргин и Е. В. Резцова. О механохимических явлениях в полимерах. IV 988
Я. З. Казавчинский и Г. И. Цойман. Уравнение состояния фреона-41 (метилфторида) 992
Н. Н. Грацианский и П. Ф. Калюжная. Исследование коррозионной стойкости твердых растворов металлов методом радиоактивных изотопов. II. 997
Н. И. Кобозев. Обобщение теории промежуточных продуктов и скрытые формы катализа 1002
Э. А. Айказян. О пассивации платинового электрода 1016
Д. П. Добычин и Ц. М. Клибанова. Модельное изучение регенерации алюмосиликатных катализаторов крекинга. II. 1023
Г. Б. Манелис, М. И. Винник и Н. М. Чирков. Функция кислотности системы диэтиловый эфир — BF_3 1030
К. А. Гольберт и А. В. Алексеева. Кинетика физической адсорбции газов и их смесей. I. 1035

). М. Емельянов и Ю. В. Филиппов. Электрическая теория озонаторов. IV 1042
. И. Артемченко. Вязкость и структура растворов йодистого калия в метиловом спирте 1047
. П. Гохштейн. Диффузия электролитов и полярографический метод. Коэффициенты диффузии ионов сурьмы и висмута в водных растворах HCl различной концентрации. 1053
. В. Смирнова, К. В. Топчиева и Н. П. Сметанко. Адсорбция из растворов алкиларомати́ческих углеводородов на промышленных катализаторах. II. 1059
. Я. Сивер. Самодиффузия иона дифосфата в системе вода—электролит—неэлектролит 1065
. Н. Барщевский. Фотокаталитические свойства окиси цинка в реакции восстановления метиленовой сини. IV 1071
. Я. Басевич. Исследование скорости горения распыленного топлива в турбулентном потоке 1080
. М. Гинзбург. Теплоемкость и интегральные теплоты растворения в системе $NaOH - H_2O$ 1087
. Л. Франкевич и Б. Л. Тальрозе. Сродство к протону молекул CH_3OH и C_2H_5OH 1093
. С. Васильев. Кинетический анализ цепных реакций. V 1100
. Р. Догонадзе, В. Г. Левич и Ю. А. Чизмаджев. Расчет электрохимической защиты. I 1111
. С. Александрова, С. Ю. Елович и К. В. Чмутов. Динамика сорбции ионов на катионитах разных типов. II 1119
А. А. Ремизова. О роли примесей в фазовых переходах типа плавления и кристаллизации 1126
Ш. М. Коган и В. Б. Сандомирский. Теплота адсорбции в электронной теории хемосорбции 1129
А. В. Никольская, А. Л. Ломов и Я. И. Герасимов. Исследование термодинамических свойств двойных металлических систем методом электродвижущих сил. V 1134
О. П. Федосеева и Н. Н. Туницкий. Исследование кинетики ионообменной сорбции. III 1140
О. Я. Самойлов. Значение для свойств водных растворов электролитов взаимодействия ближайших частиц 1147

Методы и техника физико-химического исследования

И. Р. Кричевский и Г. А. Сорина. Политермический метод исследования фазовых равновесий жидкость — газ при высоких давлениях и температурах. 1151

Дискуссия

С. В. Горбачев и С. Ф. Белевский. О соотношениях между энергией электронного возбуждения и энергией электровосстановления ароматических молекул 1154

Хроника

С. В. Маркевич. К 50-летию со дня рождения Б. В. Ерофеева. 1155
Р. М. Вышомирский. Всесоюзное совещание по теории процессов хромирования 1157

ВЫПУСК 6

Эдуард Кальве. Последние достижения микрокалориметрии 1161
В. К. Семенченко и Е. Л. Зорина. Влияние нонилового спирта на критические явления в системе триэтиламин — вода 1176
А. И. Баратов. К вопросу о влиянии начальной температуры на концентрационные пределы воспламенения горючих газовых смесей 1184
Б. Л. Тиман. О возможности влияния неоднородного электрического и магнитного поля на химическую реакцию в газе 1189
И. Н. Ермоленко и Р. Г. Жбанков. Изучение катионообмена на окисленных целлюлозах методом инфракрасной спектроскопии 1191
Е. Т. Денисов. Изучение окисления циклогексана методом ингибирования по ходу реакции 1198
В. В. Ястребов, Е. П. Пицхелаури и Н. И. Кобозев. Физико-химия концентрированного озона. VI 1209
А. И. Тальвик и В. А. Пальм. Исследование кинетики и механизма кислотного гидролиза этилацетата 1214

В. А. Загорученко и П. М. Кессельман. О представлении в явной форме уравнения состояния реального газа, выраженного через независимые переменные T и V 122
В. Э. Пасти З. А. Пофа. Исследование состояния поверхности никелевого и железного катодов по спаду потенциала после выключения тока 123
В. Н. Еременко и Ю. В. Найдич. Исследование смачивания жидкими металлами твердых поверхностей тугоплавких окислов 123
Г. А. Петрова, Г. А. Штрайхман и А. А. Ваншейдт. Исследование влияния стуруктуры ненасыщенных соединений на их реакционноспособность в процессах сополимеризации. II. 124
Н. Н. Грацианский и А. К. Рябов. Поверхностные явления при коррозии твердых растворов металлов. Система In — Pb 125
А. В. Бялобжеский. Влияние ионизирующего излучения на коррозию металлов в атмосферных условиях 125
Е. М. Александрова и А. С. Крюкова. Определение длины полиэтиленгликолевой цепи и среднего молекулярного веса четвертичных солей аминометилированных полигликолевых эфиров алкилфенола . . . 126
С. И. Ветчинкин, Е. А. Пшеничнов и Н. Д. Соколов. Влияние водородной связи на энергию ионной решетки хлористого аммония и оценка сродства молекулы аммиака к протону 126
Г. П. Лучинский. Физико-химическое исследование системы H_2O — SO_3. II 127
А. В. Командин и В. Я. Росоловский. Плотности и молярные объемы некоторых органических соединений в широком интервале температур 128
А. В. Командин и В. Я. Росоловский. Диэлектрическая проницаемость некоторых органических соединений в широком интервале температур 128
Б. И. Броуштейн и Г. Н. Юрков. Вычисление термодинамических функций двухатомных идеальных газов, молекулы которых находятся в $^3\Pi$ электронном состоянии 1289
Я. Г. Дорфман. Новый метод интерпретации магнитной восприимчивости диамагнитных органических соединений. I 1299
Д. А. Вяхирев и А. И. Брук. Влияние параметров опыта на хроматографическое разделение веществ в газовой и паровой фазах. II 1309
В. М. Геворкян. Внутренние напряжения сурьмяных перекрытий . . . 1318
Д. П. Зосимович и Н. Ф. Богатова. Электролитическое выделение цинка в присутствии малых количеств сурьмы и кобальта 1324
И. Р. Кричевский и Г. Д. Ефремова. Фазовые равновесия в системе меламин — аммиак 1328
А. И. Поройков, В. В. Воеводский и А. Б. Налбандян. Фотоинициирование окисления пропана в присутствии аммиака и сероводорода 1336
Ю. В. Лызлов и А. Г. Самарцев. Внутренние напряжения в электролитических осадках меди 345
В. Б. Коган и В. М. Сафронов. Метод расчета равновесия между жидкостью и паром в трехкомпонентных системах. II. 1353
В. Н. Никулин. Катодное восстановление кислорода в зависимости от ориентации и структуры кристаллитов электрода. IV. 1360
А. Е. Шилов и Р. Д. Сабирова. Механизм первичного акта термического распада хлорпроизводных метана. I. 1365
А. Я. Кузнецов. Электропроводность кремнеземистых пленок на стекле. I. 1374
Н. А. Трифонов и М. З. Цыпин. Физико - химический анализ системы диоксан — вода по форме изотерм электропроводности 1378
К. М. Холявенко и М. Я. Рубаник. Влияние пористости серебряного катализатора на доступность внутренней поверхности его в процессе окисления этилена 1381
Л. Б. Соколов и А. Д. Абкин. О механизме совместной полимеризации с участием бифункциональных мономеров. I. 1387
Р. А. Карпова и И. П. Твердовский. Сорбция водорода дисперсными сплавами палладий—медь. 1393
И. А. Туторский, Л. В. Гинзбург и Б. А. Догадкин. О механизме распада дисульфидов в условиях вулканизации 1401
К. С. Казанский, С. Г. Энтелис и Н. М. Чирков. Растворимость газообразного изобутилена в воде 1409
И. Б. Улановский и Ю. М. Коровин. Степень влияния дифференциальной аэрации и величины pH на коррозию нержавеющих сталей в узких зазорах 1414
Т. В. Гатовская, О. П. Голова, Р. Г. Крылова и В. А. Каргин. Исследование сорбционных свойств целлюлозы в процессе его термического распада 1418

Н. Киргинцев. Распределение изоморфной примеси между твердой и жидкой фазами при выращивании кристаллов методом вытягивания и зонной перекристаллизации 1422
А. Маринин. Температурная зависимость коэффициента диффузии некоторых веществ в тетрахлорэтане и тетрабромэтане 1430

Методы и техника физико-химического исследования

М. Кукавадзе. Современные возможности масс-спектрального анализа твердых веществ. 1434
И. Жданова, В. М. Басманова и А. И. Шатенштейн. Способ взятия навесок веществ, легко реагирующих с атмосферной влагой 1438

Письма в редакцию

К. Семенченко. К термодинамике сверхсостояний. 1440

ВЫПУСК 7

С. Спасский, М. А. Михайлова, А. И. Тарасов, Т. В. Молчанова и М. Е. Матькова. Сополимеризация ненасыщенных полиэфиров с виниловыми мономерами. IV 1449
Ф. Ормонт. Энергии атомизации и теплоты образования некоторых карбидов и нитридов и наиболее вероятные значения энергии диссоциации азота и энергии сублимации углерода 1455
Г. Маслов. Термодинамические свойства натриевых соединений в твердой фазе. II. 1461
А. Алчуджан и М. А. Инджикян. О каталитических свойствах системы Pd + Pt 1467
М. Гурвич. О зависимости рабочей емкости хроматографической колонки окиси алюминия от содержания примесей в очищаемой на колонке соли . . 1473
П. Шорыгин. Взаимное влияние заместителей в молекулах *n*-дипроизводных бензола 1477
Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова, Ю. В. Цеханская и Л. Р. Линшиц. Критические явления в системе гексаметиленамин — вода. I. 1484
Н. Кузнецов. Электропроводность стекол смеси Li_2O — SiO_2 1492
Б. Соколов и А. Д. Абкин. О механизме совместной полимеризации с участием бифункциональных мономеров. II 1495
И. Гинзбург. Окисление фенола на платиновом вращающемся аноде 1504
Н. Васильева, В. П. Базов и М. А. Гейдерих. Спектры и дипольные моменты *n*-производных диметиланилина 1516
Б. Коган, В. М. Фридман и Т. Г. Романова. Фазовые равновесия в системах, образованных парафиновыми углеводородами и спиртами жирного ряда 1521
В. Ступоченко и А. И. Осипов. О кинетике термической диссоциации двухатомных молекул 1526
Д. Белякова и А. В. Киселев. Адсорбция и хемосорбция метанола силикагелями с разной степенью гидратации поверхности 1534
П. Дракин и В. А. Михайлов. Расчет энтропии гидратации катионов 1544
А. Кузнецов, Т. Д. Дьяков и В. П. Мальцева. Исследование электрокапиллярных явлений на сплавах висмут - кадмий и поверхностного натяжения этих сплавов в вакууме 1551
К. Лепиньи и В. М. Кадек. Зависимость скорости окисления и электродного потенциала меди от pH раствора 1560
Валигура. Факторы, оказывающие влияние на первоначальное напряжение адсорбционного микроэлемента (гель) (потенциометрическая хроматография). 1566
С. Ицкевич и П. Г. Стрелков. Термодинамические исследования при низких температурах. VIII 1575
Н. Грязев и А. В. Киселев. Изотермы адсорбции из трехкомпонентных растворов 1581
Д. Крылов, Я. И. Вабель, Ю. Н. Ефремов, А. М. Кленина и С. Л. Лельчук. Кинетика фазовых превращений в сплавных С - контактных массах и ее связь с кинетикой прямого синтеза этилхлорсиланов 1594
М. Сухотин и З. Н. Тимофеева. Об ассоциации ионов в растворах. II. 1602
П. Мискиджьян. Электролитическая диссоциация в неводных системах. IX 1610
В. Троицкая, К. П. Мищенко и И. Е. Флис. Исследование равновесия в водных растворах при различных температурах 1614

А. Н. Мальцев, Е. Н. Еремин и И. Н. Воробьева. О стационарных концентрациях окиси азота в разряде. II. 161
А. У. Акопян. Перенапряжение катодного восстановления кислорода и энергия активации соответствующих электрохимических процессов . . 165
А. А. Трапезников и А. М. Толмачев. К вопросу об образовании гидроокиси алюминия 162
Ю. В. Мнюх. Температурный коэффициент расширения парафина 163
А. Б. Гагарина и Н. М. Эмануэль. Кинетические закономерности реакции метана с двуокисью азота 16
К. В. Чмутов и Э. Э. Финкель. Влияние γ-излучения на проницаемость полиэтилена для водного пара 16

Методы и техника физико-химического исследования

Р. Х. Бурштейн и Д. Л. Кондрашов. Манометр для измерения давления агрессивных газов 16
К. В. Чмутов, В. С. Лапик, П. М. Калачев и Ю. А. Силкин. Самокомпенсирующийся мембранный манометр. 16

Дискуссия

А. Я. Лисютин. О вычислении ионизационных потенциалов атомов . . . 16

Письма в редакцию

Н. Н. Тютюлков. Влияние внутримолекулярного взаимодействия на молекулярную рефракцию 160
Н. А. Шишаков. О структуре конденсированного в вакууме германия . . 160
М. А. Шлугер и В. А. Казаков. Влияние ионов на образование катодной пленки при электроосаждении хрома 160
Ю. Н. Молин и Ю. Д. Цветков. Об изменении формы линии электронного парамагнитного резонанса с температурой в радикалах перекисного типа 160

Хроника

В. А. Лупенок-Бурмакина. Третья Украинская республиканская конференция по физической химии. 167
Я. И. Герасимов, К. В. Топчиева и И. А. Семиохин. К 50-летию со дня рождения Г. М. Панченкова 167
В. Л. Бонч-Бруевич и В. Б. Сандомирский. К 50-летию со дня рождения Ф. Ф. Волькенштейна 167

ВЫПУСК 8

А. И. Федосов. Торможение движения газовых пузырьков поверхностно-активными веществами при умеренных числах Рейнольдса 168
П. Г. Маслов и Ю. П. Маслов. Термодинамические характеристики кристаллических соединений, содержащих литий. III 168
А. А. Алчуджан и М. А. Мантикян. Исследование смешанных адсорбционных катализаторов гидрирования. II. 169
А. А. Анисонян, С. Я. Бейдер, А. М. Маркевич и А. Б. Налбандян. Исследование реакции окисления и распада формальдегида при высоких температурах 169
В. В. Ястребов и Н. И. Кобозев. Физико-химия концентрированного озона. VII. 170
В. Б. Сандомирский и Ш. Б. Коган. О расчете изотерм адсорбции в электронной теории хемосорбции 170
Л. И. Кришталик. Скорости элементарных стадий и механизм катодного выделения водорода. I. 171
А. Я. Кузнецов. Изменение электропроводности стекол при кристаллизации 172
А. С. Лашко. Рентгенографическое исследование структуры некоторых жидких металлических систем 173
А. М. Сухотин и З. И. Тимофеева. Об ассоциации ионов в растворах. III 173
И. Е. Флис, К. П. Мищенко и Н. В. Троицкая. Потенциалы хлорного электрода при различных температурах 174
В. И. Черненко и М. А. Лошкарев. Совместный разряд свинца и олова при электролитическом рафинировании свинца 175
В. Г. Манжелий и Б. И. Веркин. Исследование явления диффузии в ожиженных газах 175

Н. Стесики Л. Н. Акимова. Косвенный метод оценки ширины зоны реакции в детонационной волне 1762
А. Болдановский и А. И. Шлыгин. О механизме электроокисления спиртов и альдегидов на платине. II 1769
В. Сараева и Н. С. Колосова. Радиационно-химические превращения диизопропилового эфира в водяном растворе 1774
В. Филиппов и Ю. М. Емельянов. Электрическая теория озонаторов. V. 1780
С. Воздвиженский, В. А. Дмитриев и О. И. Авдеева. Анодное поведение алюминия в электрополировочном электролите при малых плотностях поляризуемого тока 1788
В. Мнюх. Аморфная база в *н*-парафинах 1791
Ф. Лантратов и Е. В. Царенко. Исследование термодинамических свойств жидких металлических растворов. Система калий—галлий. . 1792
М. Голутвин. Теплосодержания и теплоемкости в системе титан—кремний 1798
Н. Герасимов, А. П. Пурмаль и А. Б. Цинцинер. Фотолиз в щелочных средах 1806
Ф. Пальгуев. О природе проводимости твердого углекислого натрия. 1808
Е. Хазанова и Л. Р. Линиин. Критические явления в системе гексаметиленимин—вода. II. 1811
С. Соловьева. Гомогенно-гетерогенное горение окиси углерода в узких каналах 1813
Н. Шейнкер и Ю. И. Померанцев. О таутомерии некоторых производных гетероциклических соединений. IX 1819
А. Каковский, В. А. Степанов, О. Ф. Рязанцева и Н. В. Серебрякова. Окислительно-восстановительные потенциалы дитиофосфатов 1830
С. Лисняки Г. И. Чуфаров. Влияние добавок K_2CO_3, Na_2CO_3, Al_2O_3 и SiO_2 на кинетику восстановления магнитной окиси железа углем 1840
В. Сакович. Влияние добавок твердого продукта реакции на скорость дегидратации некоторых кристаллогидратов 1847
К. Прохоренко и И. З. Фишер. Микроструктура простых жидкостей 1852
С. Палатник и В. С. Зорин. К теории превращений метастабильных фаз 1859
Н. Козленко. О водородной функции стеклянного электрода в неводных средах основного характера 1866
Б. Гагарина и Н. М. Эмануэль. Кинетика и химизм реакции взаимодействия метана с двуокисью азота 1872

Методы и техника физико-химического исследования

П. Пугачевич. Комбинированный прибор для измерения поверхностного натяжения сплавов легкоплавких металлов. 1880
Г. Вострокнутов, А. Н. Корнилов, Г. Л. Гальченко, С. М. Скуратов и Б. П. Тимофеев. Установка для измерения работы переменного тока в калориметрии 1883

Дискуссия

О. А. Есин, Г. А. Тетерин и И. Н. Захаров. О числах переноса в однокомпонентных расплавленных электролитах 1887

Письма в редакцию

Н. Н. Бубнов и В. М. Чибрикин. О зависимости ширины компонент сверхтонкой структуры от температуры в спектрах электронного парамагнитного резонанса. 1891
Е. Е. Никитин. О вычислении константы скорости термического бимолекулярного распада молекул 1893

Хроника

Л. А. Николаев. Работа физико-химической секции VIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 1895

ВЫПУСК 9

Б. И. Степанов, Р. Г. Жбанков и А. Я. Розенберг. Инфракрасные спектры целлюлозы в процессе вискозного производства 1907
Л. П. Каштанов и Л. Н. Соколова. К вопросу о предельных концентрациях ингибитора при окислении сульфита натрия кислородом воздуха 1914

С. С. Кирилюк и С. П. Мискиджьян. Физико-химический анализ проводящих ток неводных систем и исследование механизма электролитической диссоциации образующихся в них соединений. II 193
Б. П. Никольский, М. М. Шульц и Н. В. Пешехонова. Теория стеклянного электрода. IX 192
Л. Н. Черкасова. Влияние структуры на теплопроводность полимеров 193
И. А. Семиохин, Г. М. Панченков, В. К. Коровкин и А. В. Борисов. Разделение изотопов кислорода в процессе электросинтеза озона 19
Л. С. Палатник, Г. Р. Виногоров, М. Б. Каган и В. Б. Куропятник. Исследование многокомпонентных гетерогенных систем методом измерения масс фаз. I. 197
В. Л. Хейфец и А. Б. Шейнин. Осциллографическое исследование кинетики электродных процессов. I. 19
П. Г. Маслов. Термодинамические свойства галогенидов кристаллогидратов и аммиакатов кадмия. IV 19
Н. П. Крушинская и М. А. Проскурнин. Окисление хлорбензола в водных растворах под действием γ-излучения 19
О. А. Реутов, И. П. Белецкая и Р. Е. Мардалейшвили. Кинетика реакции симметризации ртутноорганических солей. II. 196
Г. К. Боресков. Влияние взаимодействия реакционной системы и катализатора на кинетику каталитических реакций 196
В. Н. Васильева и Е. Н. Гурьянова. Дипольные моменты и строение дисульфидов 197
А. А. Сутягина и К. М. Горбунова. Электрокристаллизация никеля при наложении переменного тока. I. 198
В. И. Желанкин, В. С. Куцев и Б. Ф. Ормонт. Исследование равновесия в реакции восстановления двуокиси гафния углеродом при высоких температурах 198
М. И. Винник, Р. С. Рябова и Н. М. Чирков. Кинетика и механизм реакций в средах концентрированных сильных кислот. I. 199
С. П. Мискиджьян, Ф. Н. Козленко и И. А. Волина. Электролитическая диссоциация в неводных системах. X. 200
С. В. Усиков. Измерение электропроводности растворов на высоких частотах безэлектродным способом. 200
Д. С. Циклис, А. Н. Кофман и Л. И. Шендерей. Фазовое и объемное поведение растворов ацетилена в ацетоне 201
А. Е. Луцкий и Б. П. Кондратенко. Внутримолекулярная водородная связь и дипольные моменты органических соединений. V. 201
Г. Ф. Воронин и А. М. Евсеев. Термодинамические свойства сплавов германия с цинком. 202
Л. С. Кузина и Е. Н. Гурьянова. Изотопный обмен серы в тиурамах и эфирах дитиокарбаминовых кислот 203
Н. Г. Смирнов и К. А. Успенский. Экспериментальное определение коэффициентов ослабления γ-излучения в цилиндрических источниках 203
М. И. Темкин. Об условиях, определяющих возможность сосуществования газовых фаз 204
С. Л. Киперман и А. А. Баландин. Энергии связи поверхности металлических катализаторов с углеродом. 2045
С. С. Васильев. Кинетика возбуждения молекул электромагнитными и механическими волнами. III. 2053
И. Н. Вакулина и Н. И. Ионов. Определение энергии сродства к электрону атомов галогенов, серы и радикала CN методом поверхностной ионизации 2063
М. М. Шелечник. Распределение температур в колонке при протекании реакций первого порядка 2073
Ю. В. Мнюх. Рентгеноструктурное исследование линейных полиэфиров . . 2076
Г. А. Патрикеев. Корреляция между параметрами механических свойств и структуры растянутой резины 2081
И. И. Скороходов, Л. И. Некрасов, Л. А. Резницкий, К. Г. Хомяков и Н. И. Кобозев. К вопросу о высшей перекиси водорода и замороженных радикалах. II. 2090
Ю. Н. Шейнкер, Е. М. Переслени, Н. П. Зосимова и Ю. Н. Померанцев. О таутомерии некоторых производных гетероциклических соединений. X. 2096

Методы и техника физико-химического исследования

Я. А. Калашников. Колебания температуры в атмосфере водорода и гелия, как следствие выделения летучих веществ из материалов аппаратуры при нагревании 2110

Письма в редакцию

Е. Шилов, А. К. Зефирова и Н. Н. Тихомирова. Электронный парамагнитный резонанс в системе $Al(изо — C_4H_9)_3 — Ti(C_5H_5)_2Cl_2$ . . . 2113

Хроника

Б. Кудрявцев и Н. Т. Кудрявцев. К 60-летию со дня рождения С. В. Горбачева 2115

ВЫПУСК 10

Кирилл Попов. Реакция окисления смесей пропана с кислородом при постоянных температуре и давлении с термодинамической точки зрения . . . 2121
А. Сутягина и К. М. Горбунова. Электрокристаллизация никеля в условиях переменного тока. II. 2128
Е. Луцкий и Л. А. Кочергина. Внутримолекулярная водородная сила и дипольные моменты органических соединений. VI. 2135
М. Егоров, В. Ф. Киселев и К. Г. Красильников. К вопросу об адсорбционной способности единицы поверхности кварца. . . . 2141
М. Сухотин и К. М. Карташова. Динамический метод измерения емкости электродов и его применение для определения потенциалов нулевого заряда 2145
Я. Ефремов, М. Б. Нейман и В. Н. Панфилов. Кинетический метод применения меченых атомов для исследования сложных химических и биохимических процессов. VIII. 2151
И. Зыков. Восстановление аниона BrO_3^- на ртутном капельном электроде. III. 2156
М. Глазов и В. Н. Вигдорович. К изучению кинетики реакций диссоциации и образования интерметаллических соединений в расплавах методом измерения вязкости 2164
А. Добренков, Р. К. Баиковский и Р. Ш. Нигматуллин. Об использовании емкостных явлений у ртутного капельного электрода для исследования химической кинетики 2169
Е. Титова. О действии добавок 8-окисихинолина на скорость растворения железа и алюминия в соляной кислоте 2173
С. Гурман и А. М. Чайкин. К вопросу о роли поверхности в термической реакции водорода с хлором 2178
П. Моисеев и О. С. Попова. Рентгенографическое исследование электролитических осадков марганца 2183
Ю. В. Мнюх. Рентгеноструктурное исследование полиэфира эйкозандиола и декаметилендикарбоновой кислоты 2190
П. Пугачевич и О. А. Тимофеевичева. Экспериментальное изучение поверхностного натяжения металлических растворов. II. 2196
М. Г. Каганер. Новый метод определения удельной поверхности адсербентов и других мелкодисперсных веществ 2202
Ю. Н. Вольнов. Спектры поглощения раствора йодного олова 2211
А. М. Маркевич и Л. Ф. Филиппова. Роль гетерогенных факторов при окислении формальдегида 2214
В. П. Шишокин, В. А. Агеева и Н. А. Вихрева. Длительная твердость как метод физико-химического анализа 2222
В. А. Цхай. Теплота адсорбции водорода на некоторых типах ионных решеток 2230
А. А Аршинов и А. К. Мусин. Частицы как стабилизаторы концентрации электронов. 2241
Г. Ф. Воронин и А. М. Евсеев. Термодинамические свойства жидких сплавов свинца и олова 2245
А. С. Фоменко, Т. М. Абрамова и И. Л. Ганкина. Изучение коррозии металлов при помощи тяжелого изотопа кислорода. II. 2249
М. В. Пикунов. О кристаллизации твердого раствора 2253
В. А. Полторак, Л. Я. Лейтис и В. В. Воеводский. О роли поверхности в реакции термического разложения пропана. 2259
А. И. Левин и С. С. Савельев. О механизме образования полихроматных растворов при электролизе бихромата натрия в диафрагменной ванне . . 2264
Е. А. Кузьмин. Построение диаграмм состав — свойство многокомпонентных равновесных систем 2271
Б. В. Дерягин, С. С. Духин и В. А. Лисиченко. Кинетика прилипания минеральных частиц к пузырькам при флотации. I. 2280

В. В. Александров и Н. А. Измайлов. Термодинамические свойства электролитов в неводных растворах. VI 2288
Ю. А. Андреев. Исследование оптических, адгезионных и механических свойств тонких пленок двуокиси титана. 2293
В. Н. Толмачев и Г. Г. Ломакина. Спектрофотометрическое исследование реакции взаимодействия 1-8-диокси—2-(2′-оксиазобензол)-3,6-нафталин дисульфоната натрия с ионами кальция, стронция и бария 2302
С. Я. Пшежецкий, Н. М. Морозов, С. А. Каменецкая, В. Н. Сирятская и Е. И. Грибова. Кинетика термического разложения озона 2306
Г. А. Аксельруд. Теория диффузионного извлечения веществ из пористых тел. I. 2316
Н. А. Славинская и С. А. Каменецкая. Влияние озона на критические условия воспламенения этилового спирта с кислородом 2327
И. Р. Кричевский и Ю. В. Цеханская. Растворение твердых кислот в двойных жидких растворах в критической области 2331
М. Ф. Лантратов и А. Г. Морачевский. О применении стекла в качестве электролита при исследовании термодинамических свойств сплавов натрия 2339
С. М. Когарко, М. П. Девишев и В. Я. Басевич. Исследование воспламенения газов в продуктах реакции пламени 2345
И. В. Березин и Б. Й. Макалец. К вопросу о механизме разрыва С—С связи при жидкофазном окислении *н*-гептана молекулярным кислородом 2351
Ю. В. Филиппов и В. П. Вендилло. Электрическая теория озонаторов. VI. 2358
Н. М. Селиванова, Г. А. Зубова и Е. И. Финкельштейн. Термодинамические свойства селената серебра 2365

Методы и техника физико-химического исследования

М. М. Ветюков, Р. Г. Чувиляев и С. Н. Школьников. Автоматические весы для определения упругости пара динамическим методом 2370
Е. М. Петров и В. Ф. Кохова. Малогабаритный автоклав с термостатом и перемешивающим устройством 2372
С. И. Скляренко, Ю. У. Самсон и В. Е. Бару. Прибор для измерения электропроводности неводных растворов 2375

Дискуссия

К дискуссии по вопросу о нестационарной концентрационной поляризации 2379

Из истории физической химии

А. Я. Киннис. О некоторых работах русских ученых в области термодинамики фазовых равновесий 2389

Хроника

Н. И. Кобозев и Л. И. Некрасов. Евгений Николаевич Еремин (К 50-летию со дня рождения) 2387

ВЫПУСК 11

Материалы Всесоюзного совещания по термодинамике и строению растворов
(Январь 1958 г.)

В. В. Ваталло. Применение вариационного метода для расчета функций распределения молекул в жидкости 2393
А. Е. Луцкий и Е. М. Обухова. Ассоциация и концентрационная зависимость физических свойств бинарных смесей 2397
Л. Д. Щербан и А. М. Сухотин. Изучение гидратации ионов с помощью инфракрасных спектров поглощения 2400
А. М. Сухотин. Об ассоциации ионов в растворах. 2404
А. М. Саржевский и А. И. Севченко. Люминесцентный метод определения объемов сольватных оболочек молекул в растворах. 2411
Е. М. Рыжков и А. М. Сухотин. Электрохимическое исследование неводных растворов хлористого водорода 2414
Г. И. Микулин. Эффект диэлектрического насыщения растворителя в электростатической теории растворов 2417
Г. И. Микулин. Термодинамическая интерпретация гидратной теории растворов электролитов 2422
М. Ф. Лантратов и А. Ф. Алабышев. Исследование термодинамических свойств жидких металлических растворов калия с таллием, свинцом и висмутом 2424
Эдуард Гала. Равновесие жидкость — пар. 2433

Материалы конференции по физике и физико-химии катализа (апрель 1958 г.)

М. Жаброва, В. И. Владимирова и Е. В. Егоров. Влияние сорбированных примесей на каталитические свойства окиси цинка 2442
. А. Головина, М. М. Сахаров, С. З. Рогинский и Е. С. Докукина. 2451
зотопные данные о роли плоских цепей в синтезе углеводородов из окиси углерода и водорода 2451
. М. Бродский, Р. А. Калиненко, К. П. Лавровский и В. Б. Титов. О механизме высокотемпературного крекинга этана . . 2457
С. Рабовская. Применение ионообменных смол в качестве катализаторов в органическом синтезе 2467
. А. Баландин, Е. И. Карпейская и А. А. Толстопятова. Принцип структурного соответствия и каталитические свойства рения . 2471
. А. Баландин, О. К. Богданова и А. П. Щеглова. Влияние строения молекул спиртов на кинетику их дегидрогенизации 2476
. А. Баландин и Е. И. Клабуновский. Стереохимическое изучение механизма катализа. 2480
. А. Баландин, Л. Х. Фрейдлин и Н. В. Никифорова. Кинетика изобирательного каталитического гидрирования бифункциональных перекисей и гидроперекисей над никелем. Реакции, предсказанные на основании мультиплетной теории 2485
А. А. Баландин и Н. А. Васюнина. Гидрирование моносахаридов и многоатомных спиртов и мультиплетная теория катализа 2490
А. А. Баландин и Е. И. Клабуновский. Действие ферментов и оптически активных катализаторов с точки зрения мультиплетной теории катализа 2492
Д. П. Добычин и Т. Ф. Целлинская. К вопросу о постоянстве каталитической активности единицы поверхности твердых катализаторов . . 2498
А. В. Агафонов, М. А. Калико, И. Э. Гельмс, М. Н. Первушина и З. И. Рабинович. 2594
Физико-химические свойства и каталитическая активность некоторых природных материалов, используемых для приготовления катализаторов крекинга. 2504
Е. С. Семенова и Л. И. Пигузова. Окисный алюмосиликатмолибденовый катализатор для процесса деструктивной гидрогенизации тяжелого нефтяного сырья 2509
Ю. С. Никитин. Исследование пористой структуры и каталитической активности шариковых алюмосиликатных катализаторов. 2513
М. А. Калико. Образование и природа активных центров алюмосиликатных катализаторов 2517
О. А. Стрельцов, М. Т. Русов и В. К. Скарченко. Влияние условий формирования на удельную активность аммиачного катализатора . . 2521
О. М. Полторак. Термодинамика кристаллических катализаторов . . . 2524
В. В. Болдырев. О применении электронной теории адсорбции к изучению кинетики и механизма топохимических реакций 2539
Л. Д. Кузнецов и С. С. Лачинов. О влиянии промоторов Al_2O_3 и K_2O на активность железного катализатора синтеза аммиака 2542
Л. И. Авраменко и Р. В. Колесникова. Элементарная реакция образования атомов кислорода на поверхности стекла 2548
О. В. Крылов и Е. А. Фокина. Изучение некоторых каталитических реакций на поверхности окиси кальция. 2555
В. Д. Крылов, Л. Х. Фрейдлин и М. Ф. Жукова. Исследование влияния паров воды на активность и структуру скелетного никелевого катализатора 2559
П. А. Мясников. Изучение промежуточных продуктов гетерогенно-каталитической реакции методом измерения электропроводности 2564
Ф. П. Ивановский, В. А. Донцова и Г. С. Бескова. Кинетика каталитического гидрирования сероуглерода на сульфидах железа, никеля и кобальта 2569
И. М. Попова и Д. В. Сокольский. Механизм гидрирования бензохинона на Pt, Pd, $CaCO_3$ и скелетном Ni 2572
Д. В. Сокольский и Г. Д. Закумбаева. Влияние добавок бромистого калия на механизм каталитического гидрирования некоторых органических соединений 2579
Ю. С. Сивер. Нестационарные электродные процессы в перемешиваемых средах. I. 2586
С. И. Задумкин. Влияние ангармоничности колебаний ионов на поверхностное натяжение металлов 2601
Е. И. Гурович и С. М. Матвеева. Измерения потенциалов металлов в солевых расплавах 2607

Методы и техника физико-химического исследования

Т. А. Колачи В. Б. Зенкевич. Адиабатическая оболочка калориметра 261
А. Т. Васько, Д. П. Зосимович. Электронная установка для быстрого снятия поляризационных кривых 261

Письма в редакцию

Н. К. Андрушенко и Н. А. Шишаков. О кинетике обратимой адсорбции кислорода поверхностью некоторых металлов. 2629
И. А. Семиохин, Г. М. Панченков и Ю. А. Жуков. Новое в использовании изотопного обмена между CO_2 и CO_3 для разделения изотопов углерода и кислорода 2633
О. Я. Самойлов. К теории гидратации ионов в водных растворах (по поводу экспериментальных результатов работы Конника и Поулсона) . . . 2632
А. Д. Абкин, А. П. Шейнкер и Л. П. Межирова. О карбанионном механизме полимеризации под действием гамма-лучей 2636

ВЫПУСК 12

А. И. Сербинов. Тепловой взрыв и изотермическое разложение взрывчатых веществ 2641
А. М. Сухотин и К. М. Карташова. Изучение пассивного железного электрода путем измерения его емкости динамическим методом 2649
В. В. Сосин, О. В. Травин и Е. Н. Ярхо. О температурной зависимости скорости десульфурации чугуна шлаками системы CaO 2652
Д. Г. Кнорре, В. Л. Пикаева и Н. Н. Эмануэль. О влиянии скорости зарождения активных центров на кинетику цепных реакций с вырожденным развитием и квадратичным обрывом цепей 2660
Г. А. Емельяненко, Е. Я. Байбарова и В. П. Галушко. Исследование влияния некоторых органических веществ на процесс электроосаждения кадмия 2668
Э. А. Гюннер. Уравнение плотности тройных водных растворов 2674
М. И. Винник, Р. С. Рябова и Н. М. Чирков. Кинетика и механизм реакций в средах концентрированных кислот. II 2677
А. С. Бадриан, Н. С. Ениколопян и М. С. Фурман. О роли давления при газофазном окислении углеводородов 2687
Л. О. Апельбаум и М. И. Темкин. Кинетика разложения аммиака на платине при низких давлениях 2697
Ю. Б. Каган, А. Н. Башкиров, Е. В. Камзолкина и А. Я. Розовский. Кинетика превращений окиси углерода в присутствии железных катализаторов 2706
Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич и А. Л. Чистяков. Расчет методом МО некоторых производных циклопропенилкатиона 2712
А. И. Зебрева, Е. Ф. Сперанская и М. Т. Козловский. Электрохимические исследования меднокадмиевых амальгам 2715
Н. К. Прохорова и Г. А. Богданов. Исследование кинетики и катализа H_2O_2 в присутствии $NaWO_4 + SrCl_2$. I 2721
Л. И. Кришталик. Адсорбционное равновесие и кинетика при взаимодействии адсорбированых атомов через поверхностный электронный газ . . 2729
С. С. Уразовский, И. П. Котляренко и А. И. Курисько. О различии констант диссоциации полиморфных модификаций кислот в неводных растворах. 2732
Н. Н. Дилунг и Б. Я. Даин. Спектрофотометрическое исследование темновых и фотохимических взаимодействий хлорофилла с хлористым оловом. 2740
О. А. Есин и Г. А. Тетерин. Электролитический перенос в расплавленных силикатах кобальта 2748
В. Н. Лозгачев. Метод изотопного обмена для измерения давления насыщенного пара и коэффициента диффузии. I. 2755
В. Н. Цветков и В. Г. Алдошин. Светорассеяние и вязкость растворов фракций полифенилметакриламида в ацетоне 2767
Н. Н. Беляев и Л. И. Полежаева. Дилатометрическое исследование системы $Pb_3(PO_4)_2$ — $BaTiO_3$, $Ba_3(PbTiO_3)$ 2770
Б. Н. Бруштейн, Б. Ф. Юдин, О. С. Луковский. Термодинамические свойства элементарного газа 2773
С. Я. Френкель, А. В. Топчиев, Б. А. Кренкель и Ю. Я. Гольдфарб. Исследование полидисперсности полимеров методом неустановившегося седиментационного равновесия. I. 2778
С. С. Кирилюк и С. П. Мискиджян. Электролитическая диссоциация некоторых роданистых аллиламинов в различных растворителях 2786

Г. М. Оксенгендлер и Э. П. Гендриков. Исследование в области цис-транс-изомерии тиоиндигоидов 2791
А. М. Шкодин и Л. И. Каркузаки. Кислотно-основные равновесия в безводной уксусной кислоте. I. 2795

Методы и техника физико-химического исследования

А. Ф. Воробьев. О расчете калориметрического опыта при наличии в главном и конечном периодах опыта побочных процессов с переменной скоростью тепловыделения 2802
Б. Э. Финкель и К. В. Чмутов. Проточный счетчик, работающий при атмосферном давлении 2805

Дискуссия

Е. М. Скобец. К вопросу об анализе полярографических волн 2807
Н. П. Кобозев, Б. В. Евдокимов, И. А. Зубович, И. В. Крылова, В. П. Лебедев, А. И. Мальцев, Л. И. Некрасов и Т. А. Поспелова. О явлениях сверхпарамагнетизма в разведенных адсорбционных слоях и твердых растворах 2811

Письма в редакцию

Ф. С. Якушин, Ю. Г. Дубинский, Е. А. Яковлева и А. И. Шатенштейн. О кинетическом изотопном эффекте при водородном обмене в жидком аммиаке 2821
П. А. Акишин, Л. Н. Горохов и А. Н. Сидоров. Масс-спектрометрическое исследование хлорида натрия и фторида лития с использованием двойной эффузионной камеры 2822

Из истории физической химии

Е. А. Будрейко. Из истории возникновения и развития теории электролитической диссоциации 2824

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ К XXXIII тому ЗА 1959 год

Абкин А. Д., Шейнкер А. П., Межирова Л. П. О карбанионном механизме полимеризации под действием гамма-лучей (Письмо в редакцию). 2636.

—, см. Соколов Л. В.

Абрамова Т. М., см. Фоменко А. С.

Авгуль В. Т. Денситометр погружения. (Методы и техника физико-химического исследования). 500.

Авдеева О. И., см. Воздвиженский Г.

Авдонина Е. Н., см. Антипина Т. В

Авраменко Л. И., Колесникова Р. Р. Элементарная реакция образования атомов кислорода на поверхности стекла. 2548.

Агафонов А. В., Калико М. А., Тельмс И. Э., Первушина М. Н., Рабинович З. И. Физико-химические свойства и каталитическая активность некоторых природных материалов, используемых для приготовления катализаторов крекинга. 2504.

Агеева В. А., см. Шишокин В. П.

Аглиулов Н. Х., см. Девятых Г. Г.

Айказян Э. А. О пассивации платинового электрода. 1016.

Акимова Л. Н., см. Стесик Л. Н.

Акишин П. А., Горохов Л. Н., Сидоров А. Н. Масс-спектрометрическое исследование хлорида натрия и фторида лития с использованием двойной эффузионной камеры. (Письмо в редакцию). 2822.

—, **Спиридонов В. П., Ходченков А. Н.** Электронографическое исследование строения молекул. IX. Галогениды двухвалентной ртути. 21.

Акопян А. У. Перенапряжение катодного восстановления кислорода и энергия активации соответствующих электрохимических процессов. 1625.

Аксельруд Г. А. Теория диффузионного извлечения веществ из пористых тел. 1. Уравнения кинетики извлечения. 2316.

Алабышев А. Ф., см. Лантратов М. Ф.

Алауне З. Б., см. Шорыгин П. П.

Алдошин В. Г., см. Цветков В. Н.

Александров В. В., Измайлов Н. А. Термодинамические свойства электролитов в неводных растворах. VI. Концентрационные коэффициенты активности HCl в спиртах и спиртоводных смесях. 2288.

Александрова Е. М., Крюкова А. С. Определение длины полиэтиленгликолевой цепи и среднего молекулярного веса четвертичных солей аминометилированных полигликолевых эфиров алкилфенола. 1263.

Александрова Л. С., Елович С. Ю., Чмутов К. В. Динамика сорбции ионов на катионитах разных типов. 1. 62[illegible]

—, —, —. II. Диффузионная кинетика динамики сорбции. 1119.

Алексеева А. В. см. Гольберт К. А.

Алексеенко В. И., Мишустин И. У. Изучение совместимости трехкомпонентных смесей полимеров. 757.

Алчуджан А. А., Инджикян М. А. О каталитических свойствах системы Pd + + Pt. 1467.

—, —. О каталитических свойствах системы Pt + Au. 983.

—, **Мантикян М. А.** Исследование смешанных адсорбционных катализаторов гидрирования. 1. Pd—Ag катализаторы на силикагеле. 780.

—, —. II. Активность смешанных адсорбированных на SiO_2 Pd—Ag-катализаторов в зависимости от последовательности адсорбции Pd и Ag. 1691.

Альтовский Р. М., см. Томашов Н. Д.

Андреев Ю. Н. Исследование оптических, адгезионных и механических свойств тонких пленок двуокиси титана. 2295.

Андрушенко Н. К., Шишаков Н. А. О кинетике обратимой адсорбции кислорода поверхностью некоторых металлов. (Письмо в редакцию). 2629.

Анисонян А. А., Бейдер С. Я., Маркевич А. М., Налбандян А. Б. Исследование реакции окисления и распада формальдегида при высоких температурах. 1695.

Антипина Т. В., Авдонина Е. Н. Влияние фтористого бора на каталитическую активность окиси алюминия и алюмосиликатов. 192.

Антонова Л. Г., Ивановский Ф. П., Фильченкова Т. Г., Красильщиков А. И. Адсорбционные явления в системе водород—углекислота—окись углерода—водяной пар. 1. 416.

Апельбаум Л. О., Гельбштейн А. И., Кулькова Н. В., Морозов Н. М. Михаил Исаакович Темкин. (К 50-летию со дня рождения) (Хроника). 507,

—, **Темкин М. И.** Кинетика разложения аммиака на платине при низких давлениях. 2697.

Аппенин И. И. О кинетике анодных процессов. II. Анодная поляризация гладкого платинового электрода в растворах хлорной кислоты. 367.

Аронова Н. И., см. Флид Р. М.

Артемченко А. И. Вязкость и структура растворов йодистого калия в метиловом спирте. 1047.

Архангельский К. В., см. Семенченко В. К.

шинов А. А., Мусин Л. К. Частицы как стабилизаторы концентрации электронов. 2241.
тахов К. В., Дубинин М. М., Чмутов К. В., Некрасов Б. В. Сергей Александрович Вознесенский (1892—1948). (Хроника). 234.
анасян Е. Н., см. Чалтыкян О. А.
дриан А. С., Ениколопян Н. С., Фурман М. С. О роли давления при газофазном окислении углеводородов. 2687.
зов В. П., см. Васильева В. Н.
йбарова Е. Я. см. Емельяненко Г. А.
йбуз В. Ф. см. Медведев В. А.
кулина И. Н., Ионов Н. И. Определение энергии сродства к электрону атомов галогенов, серы и радикала CN методом поверхностной ионизации. 2063.
аландин А. А., Богданова О. К., Щеглова А. П. Влияние строения молекул спиртов на кинетику их дегидрогенизации. 2476.
—, Васюнина Н. А. Гидрирование моносахаридов и многоатомных спиртов и мультиплетная теория катализа. 2490.
—, Карпейская Е. И., Толстопятова А. А. Принцип структурного соответствия и каталитические свойства рения. 2471.
—, Клабуновский Е. И. Действие ферментов и оптически активных катализаторов с точки зрения мультиплетной теории катализа. 2492.
—, —. Стереохимическое изучение механизма катализа. 2480.
—, Спицын Викт. И., Барсова Л. И., Дуженков В. И. Радиационный метод получения платинового катализатора. (Письмо в редакцию). 736.
Баландин А. А., Фрейдлин Л. Х., Никифорова Н. В. Кинетика избирательного каталитического гидрирования бифункциональных перекисей и гидроперекисей над никелем. Реакции, предсказанные на основании мультиплетной теории. 2485.
—, см. Киперман С. Л.
Банковский Р. К., см. Добреньков Т. А.
Баратов А. Н. К вопросу о влиянии начальной температуры на концентрированные пределы воспламенения горючих газовых смесей. 1184.
Барсова Л. И., см. Баландин А. А.
Бару В. Е., см. Скляренко С. И.
Барщевский И. Н. Фотокаталитические свойства окиси цинка в реакции восстановления метиленовой сини. Отравление фотокатализаторов нитросоединениями. 1071.
Басевич В. Я. Исследование скорости горения распыленного топлива в турбулентном потоке. 1080.
—, см. Когарко С. М.
Басманова В. М., см. Жданова К. И.
Башкиров А. Н., см. Каган Ю. Б.
Бейдер С. Я., см. Анисонян А. А.
Бейлерян Н. М., см. Чалтыкян О. А.
Белевский С. Ф., см. Горбачев С. В.
Белецкая И. П., см. Реутов О. А.
Беляев И. Н., Полежаева Л. И. Дилатометрическое исследование системы $Pb_3(PO_4)_2$ — $BaTiO_3$, $Ba_3(PO_4)_2$ — $PbTiO_3$. 2770.
Белякова Л. Д., Киселев А. В. Адсорбция и хемосорбция метанола силикагелями с разной степенью гидратации поверхности. 1534, 2624.
Березин И. В., Макалец Б. И. К вопросу о механизме разрыва С—С связи при жидкофазном окислении *н*-гептана молекулярным кислородом. 3351.
Бескова Г. С., см. Ивановский Ф. П.
Биргер Б. И., см. Степухович А. Д.
Биринцева Т. П., Кабанов Б. Н. Исследование адсорбции анионов на платине методом переменного тока. 844.
Богатова Н. Ф., см. Зосимович Д. П.
Богачева Н. А., см. Грацианский Н. Н.
Богданов Г. А., см. Прохорова И. К.
Богданова О. К., см. Баландин А. А.
Богдановский Г. А., Шлыгин А. И. О механизме электроокисления спиртов и альдегидов на платине. II. О механизме электроокисления ацетальдегида. 1769.
Болдырев В. В. О применении электронной теории адсорбции к изучению кинетики и механизма топохимических реакций. 2539.
Бонецкая А. К., см. Командин А. В.
Бонч-Бруевич В. Л., Сандомирский В. Б. К 50-летию со дня рождения Ф. Ф. Волькенштейна (Хроника). 1676.
Боресков Г. К. Влияние взаимодействия реакционной системы и катализатора на кинетику каталитических реакций. 1969.
Борисевич А. Н., Мискиджьян С. П. Исследование константы электролитической диссоциации роданистоводородного аллилортотолуидина в водно-спиртовых растворителях. 840.
Борисов А. В., см. Семиохин И. А.
Бочвар Д. А., Станкевич И. В., Чистяков А. Л. Расчет методом МО некоторых производных циклопропенилкатиона. 2712.
Бродский А. М., Калиненко Р. А., Лавровский К. П., Титов В. Б. О механизме высокотемпературного крекинга этана. 2457.
Броунштейн Б. И., Юдин Б. Ф., Луковский О. С. Термодинамические свойства элементарного газа. 2773.
—, Юрков Г. Н. Вычисление термодинамических функций двухатомных идеальных газов, молекулы которых находятся в $^3\Pi$ электронном состоянии. 1289.
Брук А. И., см. Вяхирев Д. А.
Брунс Б. П., см. Яхонтова Л. Ф.
Бубнов Н. Н., Чибрикин В. М. О зависимости ширины компоненты сверхтонкой структуры от температуры в спектрах электронного парамагнитного резонанса. (Письмо в редакцию). 1891.
Бугоркова Н. А., см. Чегодаев Д. Д.
Бударов И. П. Уравнение для скоростного испарения жидкостей в условиях вынужденной конвекции. 920.

Будрейко Е. А. Из истории возникновения и развития теории электролитической диссоциации. (Из истории физической химии). 2824.
Бурштейн Р. Х., Кондрашов Д. Л. Манометр для измерения давления агрессивных газов. (Методы и техника физико-химического исследования). 1653.
Бусол Ф. И. Кинетика восстановления паров ZrJ_4 металлическим цирконием. 799.
Быков Г. В. Об электроотрицательностях галогенов и дипольных моментах галогенметанов. 422.
Бялобжеский А. В. Влияние ионизирующего излучения на коррозию металлов в атмосферных условиях. 1256.

Вабель Я. И., см. Крылов В. Д.
Вайваде А. Я., см. Лешнь Л. К.
Валигура Б. Факторы, оказывающие влияние на первоначальное напряжение адсорбционного микроэлемента Sb (гель)KCl 0,1 N(Hg_2Cl_2+KCl 0,1 N)Hg. (Потенциометрическая хроматография). 1566.
Ваншейдт А. А., см. Петрова Г. А.
Васильев В. П., Золотарев Е. К., Яцимирский К. Б. Энтропии газообразных одноатомных ионов. 328.
Васильев С. С. Кинетический анализ цепных реакций. V. Преобразование формы решений основных уравнений кинетики цепных реакций для случая двух активных частиц. 1100.
—. Кинетика возбуждения молекул электромагнитными и механическими волнами. III. О роли структурных ансамблей в первичном активационном акте процесса фотосинтеза. 2053.
Васильева В. Н., Базов В. П., Гейдерих М. А. Спектры и дипольные моменты *n*-производных диметиланилина. 1516.
—, **Гурьянова Е. Н.** Дипольные моменты и строение дисульфидов. 1976.
Васько А. Т., Зосимович Д. П. Электронная установка для быстрого снятия поляризационных кривых. (Методы и техника физико-химического исследования). 2617.
Васюнина Н. А., см. Баландин А. А.
Вендилло В. П., см. Филиппов Ю. В.
Веркин Б. И., см. Манжелий В. Г.
Веселовский В. И., см. Носова К. И.
Ветчинкин С. И., Пшеничнов Е. А., Соколов Н. Д. Влияние водородной связи на энергию ионной решетки хлористого аммония и оценка сродства молекулы аммиака к протону. 1269.
Ветюнов М. М., Чувиляев Р. Г., Школьников С. Н. Автоматические весы для определения упругости пара динамическим методом. (Методы и техника физико-химического исследования). 2370.
Вигдорович В. Г., см. Глазов В. М.
—, см. Крестовников А. Н.
Винник М. И., Рябова Р. С., Чирков Н. М. Кинетика и механизм реакций в средах концентрированных кислот. II. 2677.
Винник М. И., см. Манелис Г. Б.
Виногоров Г. В., см. Палатник Л. С.
Виталло В. В. Применение вариационного метода для расчета функции распределения молекул в жидкости. 2393.
Вихорева Н. А., см. Шишокин В. П.
Вишомирские Р. М. Всесоюзное совещание по теории процессов хромирования. (Хроника). 1157.
Владимирова В. И., см. Жаброва Г. М.
Воеводский В. В., см. Полторак В. А.
—, см. Поройкова А. И.
Воздвиженский Г. С., Дмитриев В. А., Авдеева О. И. Анодное поведение алюминия в электрополировочном электролите при малых плотностях поляризующего тока. 1788.
Волгина И. А., см. Мискиджьян С. П.
Вольнов Ю. Н. Спектры поглощения растворов йодного олова. 2211.
Воробьев А. Ф. О расчете калориметрического опыта при наличии в главном и конечном периодах опыта побочных процессов с переменной скоростью тепловыделения. (Методы и техника физико-химического исследования). 2802.
Воробьева И. Н., см. Мальцев А. Н.
Воронин Г. Ф., Евсеев А. М. Термодинамические свойства жидких сплавов свинца и олова. 2245.
—, —. — — сплавов германия с цинком. 2024.
—, —. — — — свинца и олова. 2245.
Воронина Н. М., см. Шейнкер Ю. Н.
Воронов А. В. О приближенном решении некоторых уравнений высших степеней, возникающих при расчете химических равновесий. II. Аналитический метод. 903.
Воронова К. Р., см. Стромберг А. Г.
Вострокнутов Н. Г., Корнилов А. Н., Гальченко Г. Л., Скуратов С. М., Тимофеев Б. И. Установка для измерения работы переменного тока в калориметрии. (Методы и техника физико-химического исследования). 1883.
Вяхирев Д. А., Брук А. И. Влияние параметров опыта на хроматографическое разделение веществ в газовой и паровой фазах. II. Влияние природы газа—носителя на разделение смесей газообразных углеводородов. 1309.

Гагарина А. Б., Эмануэль Н. М. Кинетика и химизм реакции взаимодействия метана с двуокисью азота. 1872.
—, —. Кинетические закономерности реакции метана с двуокисью азота. 1641.
Галушко В. П., см. Емельяненко Г. А.
Гальченко Г. Л., см. Вострокнутов Н. Г.
Ганкина И. А., см. Фоменко А. С.
Гатовская Т. В., Голова О. П., Крылова Р. Г., Каргин В. А. Исследование сорбционных свойств целлюлозы в процессе ее термического распада. 1418.
Геворкян В. М. Внутренние напряжения сурьмяных покрытий. 1318.

дерих М. А., см. Васильева В. Н.
ьбштейн А. И., см. Апельбаум Л. О.
ьмс И. Э., см. Агафонов А. В.
дриков Э. П., см. Оксенгендлер Г. М.
асимов Г. Н., Пурмаль А. П., Ценципер А. Б. Фотолиз в щелочных средах. 1806.
асимов Я. И., Топчиева К. В., Семиохин И. А. К 50-летию со дня рождения Г. М. Панченкова (Хроника). 1674.
Шербакова К. Д. Андрей Владимирович Киселев (к 50-летию со дня рождения) (Хроника). 740.
—, см. Никольская А. В.
збург В. И. Окисление фенола на платиновом вращающемся аноде 1504.
збург Д. М. Теплоемкость и интегральные теплоты растворения в системе $NaOH—H_2O$. 1087.
збург Л. В., см. Туторский И. А.
зов В. М., Вигдорович В. Г. К изучению кинетики реакций диссоциации и образования интерметаллических соединений в расплавах методом измерения вязкости. 2164.
ова О. П., см. Гатовская Т. В.
овина О. А., Сахаров М. М., Рогинский С. З., Докукина Е. С. Изотопные данные о роли плоских цепей в синтезе углеводородов из окиси углерода и водорода. 2451.
утвин Ю. М. Теплосодержание и теплоемкости в системе титан—кремний. 1798.
ьберт К. А., Алексеева А. В. Кинетика физической адсорбции газов и их смесей. 1. Дифференциальный метод имерения кинетики физической адсорбции. 1035.
Пономарева К. С. Александр Абрамович Жуховицкий (к 50-летию со дня рождения) (Хроника). 738.
ьдфарб Ю. Я., см. Френкель С. Ф.
бачев С. В., Белевский С. Ф. О соотношениях между энергией электронного возбуждения и энергией электровосстановления ароматических молекул. 1 (Дискуссия). 1154.
бунова К. М., Лебедева К. П. Влияние поверхностноактивных веществ на форму кристаллов и текстуру осадков цинка. 669.
см. Сутягина А. А.
родыский А. В., см. ДелимарскийЮ.К.
рохов Л. Н., см. Акишин П. А.
хштейн Я. П. Диффузия электролитов и полярографический метод. Коэффициенты диффузии ионов сурьмы и висмута в водных растворах HCl различной концентрации. 1053.
абовски З. Р., О соотношениях между энергией электронного возбуждения и энергией электровосстановления ароматических молекул. (По поводу письма С. В Горбачева и С. Ф. Белевского [1]) (Дискуссия). 728.
рацианский Н. Н., Богачева Н. А. Исследование коррозионной стойкости твердых растворов металлов методом радиоактивных изотопов. Система In—Pb. 677.
Грацианский Н. Н., Калюжная П. Ф. Исследование коррозионной стойкости твердых растворов металлов методом радиоактивных изотопов. II. Система Mg—Cd. 997.
—, Рябов А. К. Поверхностные явления при коррозии твердых растворов металлов. Система Cd—Hg. 487.
—, —. — — — — — — —. Система In—Pb. 1253.
Грибова Е. И., см. Пшежецкий С. Я.
Грязев Н. Н., Киселев А. В. Изотермы адсорбции из трехкомпонентных растворов. 1581.
Гурвич А. М. О зависимости рабочей емкости хроматографической колонки окиси алюминия от содержания примесей в очищаемой на колонке соли. 1473.
Гуревич А. И., Шейнкер Ю. Н. О таутомерии некоторых производных гетероциклических соединений. VIII. Инфракрасные и ультрафиолетовые спектры и строение оксиакридинов и диоксиакридилов. 883.
Гурман В. С., Чайкин А. М., К вопросу о роли поверхности в термической реакции водорода с хлором. 2178.
Гурович Е. И., Матвеева М. С. Измерение потенциалов металлов в солевых расплавах. 2607.
Гурьянова Е. Н. см. Васильева В. Н.
—, см. Кузина Л. С.
Гюннер Э. А. Уравнение плотности двойных водных растворов. 684.

Давыдов А. Т., Толмачева Ю. А., Исследование динамики ионного обмена на сульфоугле. 858.
Дайн Б. Я., см. Дилунг И. И.
Девишев М. И., см. Когарко С. М.
Девятых Г. Г., Аглиулов Н. Х., Фролов И. А. Влияние скорости отбора дистиллята на разделительную способность ректификационных колонн. 161.
Делимарский Ю. К., Городыский А. В. К вопросу о напряжении разложения электролитов. 137.
Денисов Е. Т. Изучение окисления циклогексана методом ингибирования по ходу реакции. 1198.
Дерягин Б. В., Духин С. С., Лисиченко В. А. Кинетика прилипания минеральных частиц к пузырькам при флотации. II. Электрическое поле движущегося пузырька. 2280.
—, см. Карасев В. В.
Дилунг И. И., Дайн Б. Я. Спектрофотометрическое исследование темновых и фотохимических взаимодействий хлорофилла с хлористым оловом. 2740.
Дмитриев В. А., см. Воздвиженский Г. С.
Дмитриев М. Т., Пжежецкий С. Я. Радиационное окисление азота. V. Температурная зависимость и роль ионов в реакции под действием быстрых электронов. 463.
Добреньков Г. А., Банковский Р. К., Нигматуллин Р. Ш. Об использовании емкостных явлений у ртутного капельного электрода для исследования химической кинетики. 2169.

Добычин Д. П., Клибанова Ц. М. Модельное изучение регенерации алюмосиликатных катализаторов крекинга. 1. Методика исследования и распределение кокса в частице шарикового алюмосиликатного катализатора. 869.
—, —. — — — — — —. II. Выгорание поверхностного кокса и общие кинетические закономерности процесса. 1023.
—, **Целлинская Т. Ф.** К вопросу о постоянстве каталитической активности единицы поверхности твердых катализаторов. 2498.
—, —. Ускоренный метод адсорбционного определения величины поверхности сорбентов. 204.
Догадкин Б. А. см. Туторский И. А.
Догонадзе Р. Р., Левич В. Т., Чизмаджев Ю. А. Расчет электрохимической защиты. 1. Процесс, определяющийся скоростью электрохимической реакции. 1111.
Докунина Е. С., см. Головина О. А.
Донская Д. Б., см. Рысс И. Г.
Донцова В. А., см. Ивановский Ф. П.
Доронина В. К., см. Тагер А. А.
Дорофеев В. В., см. Луцкий А. Е.
Дорфман Я. Г. Новый метод интерпретации магнитной восприимчивости диамагнитных органических соединений. I. 1299.
Дракин С. И., Михайлов В. А. Расчет энтропии гидратации катионов. 1544.
Другова Г. П., см. Слонимский Г. Л.
Друтман З. С. Физико-химический анализ систем, образованных спиртами и органическими кислотами. II. 822.
Дубинин М. М., см. Астахов К. В.
Дубинский Ю. Г., см. Якушин Ф. С.
Дуженков В. И., см. Баландин А. А.
Духин С. С., см. Дерягин Б. В.
Дьякова Б. Д. см. Кузнецов В. А.

Евдокимов В. Б., см. Кобозев Н. И.
Евсеев А. М., Эффект упорядочения в теории растворов. 112.
—, см. Воронин Г. Ф.
Егоров Е. В., см. Жаброва Г. М.
Егоров М. М., Киселев В. Ф., Красильников К. Г. К вопросу об адсорбционной способности единицы поверхности кварца 2141.
—, —, **Мурина В. В.** Влияние природы поверхности силикагеля и кварца на их адсорбционные свойства. III. Теплоты смачивания кремнезема различными жидкостями. 65.
Елович С. Ю., см. Александрова Л. С.
Емельяненко Г. А., Байбарова Е. Я.,

Галушко В. П. Исследование влияния некоторых органических веществ на процесс электроосаждения кадмия. 2668.
Емельянов Ю. М., Филиппов Ю. В. Электрическая теория озонаторов. IV. Об активной мощности озонаторов. 1042.
—, см. Филиппов Ю. В.
Ениколопян Н. С. Об изменении порядка реакции с температурой при окислении углеводородов. 642.
Ениколопян Н. С., см. Бадриан А.
Еременко В. Н., Найдич Ю. В. Исследование смачивания жидкости м[illegible]лами твердых поверхностей т[illegible] плавких окислов. 1238.
Еремин Е. Н., см. Мальцев А. Н.
—, см. Ушакова Г. С.
Ермоленко И. Н., Жбанков Р. Г. Из[illegible]ние катионообмена на окислен[illegible] целлюлозах методом инфракра[illegible] спектроскопии. 1191.
Ерусалимчик И. Г., см. Ефимов Е. А.
Есин О. А., Тетерин Г. А. Электрол[illegible]ческий перенос в расплавленных св[illegible]катах кобальта. 2748.
—, —, **Захаров И. Н.** О числах пере[illegible] в однокомпонентных расплавлен[illegible] электролитах (Дискуссия). 1887
Ефимов Е. А., Ерусалимчик И. Г. Исс[illegible]дование емкости германиевого эл[illegible]трода. 441.
Ефремов В. Я., Нейман М. Б., Панфи[illegible] В. Н. Кинетический метод прим[illegible]ме[illegible]меченых атомов для исследова[illegible] сложных химических и биохимичес[illegible] процессов. VIII. Образование и р[illegible]ходование метилового спирта при ок[illegible]лении пропилена. 2151.
Ефремов Ю. Н., см. Крылов В. Д.
Ефремова Г. Д., см. Кричевский И.

Жаброва Г. М., Владимирова В. И., Е[illegible]ров Е. В. Влияние сорбированных п[illegible]месей на каталитические свойст[illegible] окиси цинка. 2442.
Жбанков Р. Г., см. Ермоленко И. Н.
—, см. Степанов Б. И.
Жданова К. И., Басманова В. М., Шате[illegible]штейн А. И. Способ взятия навес[illegible] веществ, легко реагирующих с атм[illegible]сферной влагой(методы и техника ф[illegible]зико-химического исследования). 143
Жукова М. Ф., см. Крылов В. Д.
Журов Ю. А., см. Семиохин И. А.

Загорученко В. А. Упругость паров жи[illegible]кого метана. 326.
—. Уравнение состояния для пропан[illegible] изобутана и неопентана. 607.
—, **Кессельман П. М.** О представлении [illegible]явной форме уравнения состояни[illegible] реального газа, выраженного чер[illegible] независимые переменные l и v. 1221
—, см. Казавчинский Я. З.
Задумкин С. Н. Влияние ангармоничност[illegible] колебаний ионов на поверхностно[illegible] натяжение металлов. 2601.
Зайденман И. А. К теории жидкостны[illegible] диффузионных электродов. 437.
—, **Перская Р. М.** О жидкостных диффу[illegible]зионных электродах (О начально[illegible] наклоне поляризационных кривых).50
Закумаева Г. Д., см. Сокольский Д. В.
Зарубин В. А. К расчету термодинамиче[illegible]ских активностей в тройных системах [illegible] 147.
Захаров И. Н., см. Есин О. А.
Зворыкин А. Я., см. Перельман Ф. М.
Зебрева А. И., Сперанская Е. Ф., Коз[illegible]ловский М. Т. Электрохимические и[illegible]следования меднокадмиевых амаль[illegible]гам. 2715.

кевич В. Б., см. Колач Т. А.
фирова А. К., см. Шилов А. Е.
лотарев Е. К., см. Васильев В. П.
рин В. С., см. Палатник Л. С.
рина Е. Л., Семенченко В. К. Влияние изоамилового спирта на критические явления в системе триэтиламин—вода. 523.
, —. — сульфата натрия на критические явления в системе триэтиламин—вода. 961.
, см. Семенченко В. К.
симова Н. П. см. Шейнкер Ю. Н.
симович Д. П., Богатова Н. Ф. Электролитическое выделение цинка в присутствии малых количеств сурьмы и кобальта. 1324.
, см. Васько А. Т.
убова Г. А., см. Селиванова Н. М.
убович И. А., см. Кобозев Н. И.
ыков В. И. Восстановление аниона BrO_3 на ртутном капельном электроде. III. Влияние добавок La^{3+} на кинетику разряда BrO_3 в присутствии катионов более низкой зарядности. 2156.

Иванов М. И., Тумбаков В. А. Калориметрическая бомба для определения теплот реакций между газообразным и конденсированным веществами, вступающими в реакцию при их соприкосновении (Методы и техника физико-химического исследования). 224.
Ивановский Ф. П., Донцова В. А., Бескова Г. С. Кинетика каталитического гидрирования сероуглерода на сульфидах железа, никеля и кобальта. 2569.
—, см. Антонова Л. Г.
Идельс С. Л., см. Рысс И. Г.
Измайлов Н. А., см. Александров В. В.
Инджикян М. А., см. Алчуджан А. А.
Ионов Н. И., см. Бакулина И. Н.
Иофа З. А., см. Паст В. Э.
Иоффе И. И., Левин Я. С., Кронин И. Г. Исследования в области кинетики и механизма парофазного окисления ароматических углеводородов. VII. Влияние водяного пара на термическое окисление бензола молекулярным кислородом. 863.
Исирикян А. А., Киселев А. В., Фролов Б. А. Теплота адсорбции нормальных алканов на силикагеле. 389.
Ицкевич Е. С., Стрелков П. Г. Термодинамические исследования при низких температурах. VIII. Теплоемкость хлорида и йодида кадмия между 1,6 и 300° К. Энтальпия и энтропия $CdCl_2$ и CdJ_2 при 298,16° К. 1575.

Кабанов Б. Н., см. Биринцева Т. П.
Каган М. Б., см. Палатник Л. С.
Каган Ю. Б., Башкиров А. Н., Камзолкина Е. В., Розовский А. Я. Кинетика превращений окиси углерода в присутствии железных катализаторов. 2706.
Каганер М. Г. Новый метод определения удельной поверхности адсорбентов и других мелкодисперсных веществ. 2202.
Кадек В. М., см. Лепинь Л. К.
Казавчинский Я. З., Загорученко В. А. Уравнение состояния и термодинамические свойства пропилена. 662.
—, Цойман Г. И. Уравнения состояния фреона-41 (метилфторида). 992.
Казаков В. А., см. Шлугер М. А.
Казанский К. С., Энтелис С. Г., Чирков Н. М. Растворимость газообразного изобутилена в воде. 1409.
Каковский И. А., Степанов Б. А., Рязанцева О. Ф., Серебрякова Н. В. Окислительно-восстановительные потенциалы дитиофосфатов. 1830.
Калачев П. М., см. Чмутов К. В.
Калашников Я. А. Колебания температуры в атмосфере водорода и гелия, как следствие выделения летучих веществ из материалов аппаратуры при нагревании. (Методы и техника физико-химического исследования). 2110.
Калико М. А. Образование и природа активных центров алюмосиликатных катализаторов. 2517.
Калико М. А., Никитин Ю. С., Федотова Т. В. Влияние условий приготовления гидрогелей окиси кремния и окиси алюминия на структуру и активность смешанных алюмосиликатных катализаторов. 922.
—, см. Агафонов А. В.
Калиненко Р. А., см. Бродский А. М.
Каллистов О. В., см. Цветков В. Н.
Кальве Эдуард. Последние достижения микрокалориметрии. 1161
Калюжная П. Ф., см. Грацианский Н. Н.
Каменецкая С. А., см. Пшежецкий С. Я.
—, см. Славинская Н. А.
Камзолкина Е. В., см. Каган Ю. Б.
Каньковский Р. Т., см. Капустинский А. Ф.
Капустинский А. Ф. Каньковский Р. Т. Термохимия изотопов. II. Исследование теплот образования селеноводорода и селенистого дейтерия. 722.
Карасев В. В., Дерягин Б. В. Измерения граничной вязкости по кинетике утоньшения смачивающих пленок жидкостей в процессе сдувания. 100.
Каргин В. А., см. Гатовская Т. В.
—, см. Слонимский Г. Л.
Каркузаки Л. И., см. Шкодин А. М.
Карпейская Е. И., см. Баландин А. А.
Карпова Р. А., Твердовский И. П. Сорбция водорода дисперсными сплавами палладий—медь. 1393.
Карташова К. М., см. Сухотин А. М.
Каштанов Л. И., Соколова Л. Н. К вопросу о предельных концентрациях ингибитора при окислении сульфита натрия кислородом воздуха. 1914.
Кейер Н. П. Исследование природы отклонений закономерностей химической адсорбции от лэнгмюровских при помощи изотопных методов. 1. Исследование адсорбции этилового спирта на ZnO. 492.
Кессельман П. М., см. Загорученко В. А.
Ким Ен Хо. Влияние электростатического взаимодействия молекул на термодинамические функции раствора. 381.

Киперман С. Л., Баландин А. А. Энергия связи поверхности металлических катализаторов с водородом и дейтерием. 828.
—, —. — — — — — с углеродом. 2045.
Киргинцев А. Н. Влияние флуктуаций на коэффициент активности бинарных неэлектролитов вдали от критической температуры растворения. 813.
—. Распределение изоморфной примеси между твердой и жидкой фазами при выращивании кристаллов методом вытягивания и зонной перекристаллизации. 1422.
Кирилюк С. С., Мискиджьян С. П. Физико-химический анализ проводящих ток неводных систем и исследование механизма электролитической диссоциации образующихся в них соединений. II. Система аллиловое горчичное масло — хинолин. 1918.
—, — Электролитическая диссоциация некоторых роданистых аллиламинов в различных растворителях. 2786.
Киселев А. В., см. Белякова Л. Д.
—, см. Грязев Н. Н.
—, см. Исирикян А. А.
Киселев В. Ф. 2621; см. Егоров М. М.
Клабуновский Е. И., см. Баландин А. А.
Кленина А. М., см. Крылов В. Д.
Клибанова Ц. М., см. Добычин Д. П.
Кнорре Д. Г., Майзус З. К., Маркин М. И., Эмануэль Н. М. Кинетика валентных превращений стеарата марганца в ходе начальной макроскопической стадии катализированного окисления *н*-декана. 213.
—, —, —, —. — взаимодействия гидроперекиси децила со стеаратом марганца в *н*-декане. 398.
—, **Пикаева В. Л., Эмануэль Н. М.** О влиянии скорости зарождения активных центров на кинетику цепных реакций с вырожденным развитием и квадратичным обрывом цепей. 2660.
—, **Чучукина Д. Г., Эмануэль Н. М.** О явлении критической концентрации $Cu(C_{17}H_{35}COO)_2$ в реакции катализированного окисления *н*-декана. 877.
Кобозев Н. И. Обобщение теории промежуточных продуктов и скрытые формы катализа. 1002.
—, **Евдокимов В. Б., Зубович И. А., Крылова И. В., Лебедев В. П., Мальцев А. И., Некрасов Л. И., Поспелова Т. А.** О явлениях сверхпарамагнетизма в разведенных адсорбционных слоях и твердых растворах. (Дискуссия). 2811.
—, см. Скороходов И. И.
—, см. Ястребов В. В.
Коваленко П. Н. Применение полярографа для изучения влияния сильных электролитов на процесс электролиза меди и кобальта. 240.
Ковбуз М. А., см. Кучер Р. В.
Коган В. Б., Сафронов В. М., Метод расчета равновесия между жидкостью и паром в трехкомпонентных системах. II. 1353.
—, **Толстова Т. С.** О свойствах трехкомпонентных азеотропных смесей, образованных компонентами с органическою взаимной растворимостью. II. 276
—, **Фридман В. М., Романова Т. Г.** Фазовые равновесия в системах, образованных парафиновыми углеводородами и спиртами жирного ряда. 1521.
Коган Ш. М. Статистика адсорбированных частиц в электронной теории хемосорбции. 156.
—, **Сандомирский В. Б.** Теплота адсорбции в электронной теории хемосорбции. 1123.
—, см. Сандомирский В. Б.
Когарко С. М., Девишев М. И., Басевич В. Я. Исследование воспламенения газов в продуктах реакции пламени. 2345.
Козленко Ф. Н. О водородной функции стеклянного электрода в неводных средах основного характера. 1866.
—, см. Мискиджьян С. П.
Козловский М. Т. см. Зебрева А. И.
Колач Т. А., Зенкевич В. Б. Адиабатическая оболочка калориметра на базе серийно выпускаемых приборов. (Методы и техника физико-химического исследования). 2615.
Колесникова Р. В., см. Авраменко Л. И.
Колесов В. П., Скуратов С. М. Об учете влияния побочных процессов в калориметрических измерениях. 32.
Колосова Н. С., см. Сараева В. В.
—, **Бонецкая А. К.** Диэлектрическая проницаемость сложных эфиров ортогидроксибензойной кислоты в широком интервале температур. 976.
— —. Плотности и молярные объемы некоторых органических соединений в широком интервале температур. 566.
Командин А. В. Росоловский В. Я. Диэлектрическая проницаемость некоторых органических соединений в широком интервале температур. 1283.
—, —. Плотности и молярные объемы некоторых органических соединений в широком интервале температур. 1280.
Кондратенко Б. П., см. Луцкий А. Е.
Кондратова В. Б., см. Панченков Г. М.
Кондрашов Д. Л., см. Бурштейн Р. Х.
Корнилов А. Н., см. Вострокнутов Н. Г.
Коробов В. В., см. Медведев В. А.
Коровин Ю. М., см. Улановский И. Б.
Коровкин В. К., см. Семиохин И. А.
Косов Н. Д., Ривин О. В. Определение количеств тепла методом измерения теплового потока. 83.
Котляренко И. П., см. Уразовский С. С.
Кофман А. Н., см. Циклис Д. С.
—, см. Ткаченко Г. В.
Кохова В. Ф., см. Петров Е. М.
Кочергина Л. А., см. Луцкий А. Е.
Кошевник А. Ю., Кусаков М. М., Лубман Н. М. Влияние поверхностно-активных веществ на движение газовых пузырьков в углеводородных жидкостях. 197.
Кравцев В. И. Осциллографическое исследование кинетики электродных процессов, протекающих на металлических электродах. 165.

Красильников К. Г., см. Егоров М. М.
—, см. Киселев В. Ф.
Красильщиков А. И., см. Антонова Л. Г.
—, см. Шаронова Т. Н.
Кренкель Б. А., см. Френкель С. Я.
Крестовников А. Н., Вигдорович В. Н. К теории образования твердых растворов металлических систем. 78.
Кричевский И. Р., Ефремова Г. Д. Фазовые равновесия в системе меламин—аммиак. 1328.
—, **Сорина Г. А.** Политермический метод исследования фазовых равновесий жидкость—газ при высоких давлениях и температурах. (Методы и техника физико-химического исследования). 1151.
—, **Хазанова Н. Е., Цеханская Ю. В., Линшиц Л. Р.** Критические явления в системе гексаметиленимин — вода. 1. Пограничная кривая равновесия жидкость—жидкость вблизи критической точки. 1484.
—, **Цеханская Ю. В.** Растворение твердых кислот в двойных жидких растворах в критической области. 2331.
Кришталик Л. И. Адсорбционное равновесие и кинетика при взаимодействии адсорбированных атомов через поверхностный электронный газ. 2729.
—. Скорости элементарных стадий и механизм катодного выделения водорода. 1. 1715.
Кронин И. Г., см. Иоффе И. И.
Крушинская Н. П., Проскурнин М. А. Окисление хлорбензола в водных растворах под действием γ-излучения. 1954.
Крылов В. Д., Вабель Я. И., Ефремов Ю. Н., Кленина А. М., Лельчук С. Л. Кинетика фазовых превращений в сплавных контактных массах и ее связь с кинетикой прямого синтеза этилхлорсиланов. 1594.
Крылов В. Д., Фрейдлин Л. Х., Жукова М. Ф. Исследование влияния паров воды на активность и структуру скелетного никелевого катализатора. 2559.
Крылов О. В., Фокина Е. А. Изучение некоторых каталитических реакций на поверхности окиси кальция. 2555.
Крылова И. В., см. Кобозев Н. И.
Крылова Р. Г., см. Гатовская Т. В.
Крюкова А. С., см. Александрова Е. М.
Кудрявцев Б. Б., Кудрявцев Н. Т. Сергей Васильевич Горбачев. (К 60-летию со дня рождения) (Хроника). 2115.
Кудрявцев Н. Т. см. Кудрявцев Б. Б.
Кудрявцева Т. А., Чирков Н. М. Кинетика реакций обмена хлора в изомерных β-кротоновых кислотах. II. Реакции обмена хлора со щелочью в спиртовых растворах. 255.
Кузина Л. С., Гурьянова Е. Н. Изотопный обмен в тиурамах и эфирах дитиокарбаминовых кислот. 2030.
Кузнецов А. Я. Изменение электропроводности стекол при кристаллизации. 1726.
—. Электропроводность кремнеземистых пленок на стекле. 1. 1374.
Кузнецов А. Я. Электропроводность стекол системы $Li_2O—SiO_2$. 1492.
Кузнецов В. А., Дьякова Т. Д., Мальцева В. П. Исследование электрокапиллярных явлений на сплавах висмут—кадмий и поверхностного натяжения этих сплавов в вакууме. 1551.
Кузнецов Л. Д., Лачинов С. С. О влиянии промоторов на активность катализатора синтеза аммиака. 2542.
Кузьмин Е. А. Построение диаграмм состав — свойство многокомпонентных равновесных систем. 2271.
Кузьминский А. С., см. Постовская А. Ф.
Кукавадзе Г. М. Современные возможности масс-спектрального анализа твердых веществ. (Методы и техника физико-химического исследования). 1434.
Кулькова Н. В., см. Апельбаум Л. О.
Курисько А. И., см. Уразовский С. С.
Куроятник В. Б., см. Палатник Л. С.
Кусаков М. М., см. Кошевник А. Ю.
Кучер Р. В. Действие стеарата кобальта и озона при жидкофазном и эмульсионном окислении кумола. 617.
—, **Ковбуз М. А.** О роли водной фазы в процессе эмульсионного окисления изопропиобензола. 429

Лавровский К. П. см. Бродский А. М.
Ламп Ф. В., Филд Ф. Г. О сродстве метана к протону, определенном методом ионного удара. (Дискуссия) 732.
Лантратов М. Ф., Алабышев А. Ф. Исследование термодинамических свойств жидких металлических растворов калия с таллием, свинцом и висмутом. 2429.
—, **Морачевский А. Г.** О применении стекла в качестве электролита при исследовании термодинамических свойств сплавов натрия. 2339.
Лантратов М. Ф., Царенко Е. В. Исследование термодинамических свойств жидких металлических растворов. Система калий—таллий. 1792.
Лапик В. С., см. Чмутов К. В.
Лачинов С. С., см. Кузнецов Л. Д.
Лашко А. С. Рентгенографическое исследование структуры некоторых жидких металлических систем. 1730.
Лебедев В. П., см. Кобозев Н. И.
Лебедев В. И., см. Несмеянов Ан. Н.
Лебедева К. П., см. Горбунова К. М.
Левин А. И., Савельев С. С. О механизме образования полихроматных растворов при электролизе бихромата натрия в диафрагменной ванне. 2264.
—, **Фаличева В. И.** О механизме торможения коррозии наложенным извне током и совместном разряде ионов цинка и водорода. 930.
Левин Я. С., см. Иоффе И. И.
Левич В. Г., см. Догонадзе Р. Р.
Лейтис Л. Я., см. Полторак В. А.
Лельчук С. Л., см. Крылов В. Д.
Лепинь Л. К., Вайваде А. Я., Опис З. Ф. Кинетика окисления железа в растворах смесей солей $[KCl(K_2SO_4) + K_3PO_4(K_2HPO_4, K_2CO_3)]$. 357.
—, **Кадек В. М.** Зависимость скорости окисления и электродного потенциала меди от pH растворов. 1560.

Линшиц Л. Р., см. Кричевский И. Р.
—, см. Хазанова Н. Е.
Липкина Б. Г., см. Резцова Е. В.
Лисиченко В. А., см. Духин С. С.
Лисняк С. С., Чуфаров Г. И. Влияние добавок K_2CO_3, Na_2CO_3, Al_2O_3 и SiO_2 на кинетику восстановления магнитной окиси железа углем. 1840.
Лисютин А. Я. О вычислении ионизационных потенциалов атомов. (Дискуссия). 1657.
Лозгачев В. И. Метод изотопного обмена для измерения давления насыщенного пара и коэффициента диффузии. I. 2755.
Ломакина Г. Г., см. Толмачев В. Н.
Ломов А. Л., см. Никольская А. В.
Лошкарев М. А., см. Черненко В. И.
Лубман Н. М., см. Кошевник А. Ю.
Луковский О. С., см. Броунштейн Б. И.
Луненок-Бурмакина В. А. Третья Украинская республиканская конференция по физической химии. (Хроника). 1671.
Луцкий А. Е., Дорофеев В. В. Внутримолекулярная водородная связь и дипольные моменты органических соединений. III. Амино- и диметил-аминоацетофеноны. 331.
—, **Кондратенко Б. П.** Внутримолекулярная водородная связь и дипольные моменты органических соединений. IV. Нитроанилины и их N-метил- и N, N-диметил производные. 2017.
—, **Кочергина Л. А.** Внутримолекулярная водородная связь и дипольные моменты органических соединений. Нитро- и нитрозонафтолы. 2135.
—, —. — — — — — — II. Дипольные моменты нафтолов, ацилнафтолов и их метиловых эфиров. 174.
—, **Обухова Е. М.** Ассоциация и концентрационная зависимость физических свойств бинарных смесей. 2397.
—, **Панова А. Н.** Водородная связь и физические свойства некоторых замещенных фенола и анизола. V. Теплоемкость нитрофенолов и нитроанизолов. 970.
Лучинский Г. П. Физико-химическое исследование системы $H_2O—SO_3$. II. Теплоты взаимодействия компонентов с жидкой фазой различного состава $H_2O—SO_3$. 1275.
Лызлов Ю. В., Самарцев А. Г. Внутренние напряжения в электролитических осадках меди. 1345.

Магарик С. Я., Цветков В. Н. Оптическая анизотропия полиметилметакрилата, поли-*п-трет*-бутилфенилметакрилата и их сополимеров. 835.
Майдановская Л. Г., см. Спицын Б. В.
Майзус З. К., см. Кнорре Д. Г.
Майрановский С. Г. О форме полярографических волн при каталитическом выделении водорода с обратимой электрохимической стадией. 691.
Макалец Б. И., см. Березин И. В.
Мальцев А. Н., Еремин Е. Н., Воробьева И. Н. О стационарных концентрациях окиси азота в разряде. II. Опыты узкой трубкой и воздухом. 1618.
—, см. Кобозев Н. И.
Маслов П. Г. Термодинамические свойства галогенидов кристаллогидратов и аммиакатов кадмия. IV. 1951.
Маслов П. Г. Термодинамические свойства натриевых соединений в твердой фазе. II, 1461.
—, **Маслов Ю. П.** Термодинамические характеристики кристаллических соединений, содержащих литий. III. 1687.
Маслов Ю. П., см. Маслов П. Г.
Мальцева В. П., см. Кузнецов В. А.
Манелис Г. Б., Винник М. И., Чиркова Н. М. Функция кислотности системы Диэтиловый эфир — BF_3. 1030.
Маненков А. А. см. Роде Т. В.
Манжелий В. Г., Веркин Б. И. Исследование явления диффузии в ожиженных газах. 1758.
Мантикян М. А., см. Алчуджан А. А.
Мардалейшвили Р. Е., см. Реутов О. А.
Маринин В. А. Температурная зависимость коэффициента диффузии некоторых веществ в тетрахлорэтане и тетрабромэтане. 1430.
Маркевич А. М., Тамм И. И., Рябинин Ю. Н. Роль закалки в реакции синтеза окиси азота. I. 559.
—, —, —. — — — — — — II. 764.
—, **Филиппова Л. Ф.** Роль гетерогенных факторов при окислении формальдегида. 2214.
—, см. Анисонян А. А.
Маркевич С. В. К 50-летию со дня рождения Б. В. Ерофеева (Хроника). 1155.
Маркин М. И., см. Кнорре Д. Г.
Маркузин Н. П., см. Сторонкин А. В.
Мармарян Г. А., см. Чалтыкян О. А.
Мартинюк Г. А., Шлыгин А. И. О механизме гидрирования нитробензола в присутствии жидкой фазы. 852.
Матвеева М. С., см. Гурович Е. И.
Матерова Е. А., Моисеев В. В., Шмитт-Фогелевич С. П. Сравнительное исследование электродных и обменных свойств стеклянного электрода с применением радиоактивных индикаторов. I. Поведение натриевого стеклянного электрода в растворах азотнокислого серебра. 893.
Матькова М. Е., см. Спасский С. С.
Маршаков И. К., Розенфельд И. Л. Механизм коррозии металлов в зазорах и щелях. V. Коррозия меди и ее сплавов. 219.
—, см. Розенфельд И. Л.
Медведев В. А., Коробов В. В., Байбуз В. Ф. Исследование термодинамических свойств веществ методом взрыва в сферической бомбе. II. Гидроксил. 58.
Меженный Я. Ф., О зависимости λ_0 от η и D среды. 550.
Межирова Л. П., см. Абкин А. Д.
Микулин Г. И. Термодинамическая интерпретация гидратной теории растворов электролитов. 2224.
—. Эффект диэлектрического насыщения растворителя в электростатической теории растворов. 2419.

...лер В. Б., Нейман М. Б., Солодовников С. П. Исследование реакции изотопного обмена между CH_2J_2*и J_2 методом прерывистого освещения. 457.
...ронов В. А., см. Флид Р. М.
...скиджьян С. П. Электролитическая диссоциация в неводных системах. IX. Система *n*-анизидин — аллиловое горчичное масло. 1610.
Козленко Ф. Н., Волгина И. А., Электролитическая диссоциация в неводных системах. X. Система аллиловое горчичное масло — пиперидин. 2002.
... см. Борисевич А. Н.
... см. Кирилюк С. С.
...хайлов В. А., см. Дракин С. И.
...хайлова М. А., см. Спасский С. С.
...шустин И. У., см. Алексеенко В. И.
...щенко К. П., см. Троицкая Н. В.
... см. Флис И. Е.
...юх Ю. В. Аморфная фаза в *n*-парафинах. 1791.
... Рентгеноструктурное исследование линейных полиэфиров. 2076.
... — — полиэфира эйкозандиола и декометилендикарбоновой кислоты. 2190.
... Температурный коэффициент расширения *n*-парафина $C_{30}H_{62}$. 1638.
...ноисеев В. В., см. Матерова Е. А.
...ноисеев В. П., Попова О. С. Рентгенографическое исследование электролитических осадков марганца. 2183.
...олин Ю. Н., Цветков Ю. Д. Об изменении формы линии электронного парамагнитного резонанса с температурой в радикалах перекисного типа. (Письмо в редакцию). 1668.
...олчанова Т. В., см. Спасский С. С.
...орачевский А. Г., см. Лантратов М. Ф.
...орозов Н. М., см. Апельбаум Л. О.
..., см. Пшежецкий С. Я.
..., см. Соколова Д. Ф.
...урина В. В., см. Егоров М. М.
...усин Л. К., см. Аршинов А. А.
...ягкова А. Р., Путилова И. Н. Фенолы—ингибиторы коррозии свинца в воде. (Письмо в редакцию). 228.
...ясников И. А. Изучение промежуточных продуктов гетерогеннокаталитической реакции методом измерения электропроводности. 2564.

...Гайдич Ю. В., см. Еременко В. Н.
...Галбандян А. Б., см. Анисонян А. А.
...—, см. Поройкова А. И.
...Гейман М. Б., см. Ефремов В. Я.
...—, см. Миллер В. Б.
...Гекрасов Б. В., см. Астахов К. В.
...Гекрасов В. В., см. Юрков В. А.
...Гекрасов Л. И., см. Кобозев Н. И.
...—, см. Скороходов И. И.
...Гесмеянов Ан. Н., Смахтин Л. А., Лебедев В. И. Исследование по термодинамике твердых растворов золота с серебром и медью. II. 599.
...—, Чопоров Д. Я., Лебедев В. И. Исследование по термодинамике твердых растворов золота с серебром и медью. I. 342.
...Гестерко Н. А., см. Россихин В. С.
...Гигматуллин Р. Ш., см. Добреньков Г. А.

Никитин Е. Е. О вычислении константы скорости термического бимолекулярного распада молекул. (Письмо в редакцию). 1893.
—, О нарушении теплового равновесного распределения при термической диссоциации двухатомных молекул. 572.
Никитин Ю. С. Исследование пористой структуры и каталитической активности шариковых алюмосиликатных катализаторов. 2513.
—, см. Калико М. А.
Никифорова Н. В., см. Баландин А. А.
Николаев Л. А. Работа физико-химической секции VIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. (Хроника). 1895.
Николаева С. А., Пальм У. В. Исследование электрокапиллярных кривых на ртути, содержащей небольшие количества примеси меди. 91
Никольская А. В., Ломов А. Л., Герасимов Я. И. Исследование термодинамических свойств двойных металлических систем методом электродвижущихся сил. V. Система медь—висмут. 1134.
Никольский Б. П., Шульц М. М., Пешехонова Н. В. Теория стеклянного электрода. IX. Применение ионообменной теории к стеклянным электродам с различными металлическими функциями. 1922.
Никулин В. Н. Катодное восстановление кислорода в зависимости от ориентации и структуры кристаллитов электрода. IV. Восстановление кислорода на свинце. 1360.
Носова К. И., Раков А. А., Веселовский В. И. Изучение электрохимического поведения озона на платиновом электроде методом катодной полярографии. 349.

Обухова Е. М. см. Луцкий А. Е.
Оксенгендлер Г. М., Гендриков Э. П. Исследование в области цис-транс-изомерии тиоиндигоидов. 2791.
Ормонт Б. Ф. Энергии атомизации и теплоты образования некоторых карбидов и нитридов и наиболее вероятные значения энергии диссоциации азота и энергии сублимации углерода. 1455.
—, см. Смирнова В. И.
Осипов А. М., см. Ступоченко Е. В.
Островская В. М., см. Флид Р. М.
Ошис З. Ф., см. Лепинь Л. К.

Палатник Л. С., Виногоров Г. В., Каган М. Б., Куроятник В. Б. Исследование многокомпонентных гетерогенных систем методом измерений масс фаз. I. 1939.
—, Зорин В. С. К теории превращений метастабильных фаз. 1859.
Пальгуев С. Ф. О природе проводимости твердого углекислого натрия. 1808.
Пальм В. А., см. Тальвик А. И.
Пальм У. В., см. Николаева С. А.
Панова А. Н., см. Лушкий А. Е.
Панченков Г. М., Толмачев А. М., Кондратова В. Б. О новом методе разделе-

ния изотопов. (Письмо в редакцию). 734.
Панченков Г. М., см. Семиохин И. А.
Панфилов В. Н., см. Ефремов В. Я.
Паст В. Э., Иофа З. А. Исследование состояния поверхности никелевого и железного катодов по спаду потенциала после выключения тока. 1230.
—, —. Определение емкости ртутного катода по спаду потенциала после выключения поляризующего тока. 913.
Патрикеев Г. А. Корреляция между параметрами механических свойств и структуры растянутой резины. 2081.
Первушина М. Н., см. Агафонов А. В.
Перельман Ф. М., Зворыкин А. Я., Шахова С. К. О каталитической активности редких элементов в реакции разложения перекиси водорода. II. 452.
Переслени Е. М., см. Шейнкер Ю. Н.
Перская Р. М., см. Зайденман И. А.
Петров Е. М., Кохова В. Ф. Малогабаритный автоклав с термостатом и перемешивающим устройством. (Методы и техника физико-химического исследования). 2372.
Петрова Г. А., Штрайхман Г. А., Ванштейдт А. А. Исследование влияния структуры ненасыщенных соединений на их реакционноспособность в процессе сополимеризации. II. Влияние различных заместителей при азоте на реакционноспособность производных метакриламида по отношению к общему типу радикала. 1246.
Пешехонова Н. В., см. Никольский Б. П.
Пигузова Л. И., см. Семенова Е. С.
Пикаева В. Л., см. Кнорре Д. Г.
Пикунов М. В. О кристаллизации твердого раствора. 2253.
Пицхелаури Е. Н., Ястребов В. В. Физико-химия концентрированного озона и его растворов в кислороде. 790.
—, см. Ястребов В. В.
Полежаева Л. И., см. Беляев И. Н.
Полторак В. А., Лейтис Л. Я., Воеводский В. В. О роли поверхности в реакции термического разложения пропана. 2259
Полторак О. М. Термодинамика кристаллических катализаторов. 2524.
Померанцев Ю. И., см. Шейнкер Ю. Н.
Пономарева К. С., см. Гольберт К. А.
Попов Д. К. Эффект Сцилларда—Чалмерса в хроматах и бихроматах при облучении их γ-квантами. 405.
Попов Кирилл. Реакция окисления пропана в смесях с кислородом при постоянных температуре и давлении с термодинамической точки зрения. 2121.
Попова Н. М., Сокольский Д. В. Механизм гидрирования бензохинона на Pt, Pd, $CaCO_3$ и скелетном Ni. 2573.
Попова О. С., см. Моисеев В. П.
—, см. Тагер А. А.
Поройкова А. И., Воеводский В. В., Налбандян А. Б. Фотоинициирование окисления пропана в присутствии аммиака и сероводорода. 1336.
Поспелов Б. А. Вязкость двойных свинцово-силикатных, свинцово-боратных и свинцово-фосфатных стекол в интервале температур размягчения и жига. 543.
Поспелов Б. А., Вязкость некоторых кол в интервале температур размя ния отжига. III. Зависимость вязк стекол от их состава. 547.
Поспелова Т. А., см. Кобозев Н. И.
Постовская А. Ф., Кузьминский А. Исследование структурных измене вулканизатов каучука под действ азотной кислоты. 447.
Постовский И. Я., см. Шейнкер Ю.
Проскурин М. А., см. Крушинская Н.
Прохоренко В. К., Фишер И. З. Ми структура простых жидкостей. 1
Прохорова И. К., Богданов Г. А. Исс дование кинетики и электропро ности катализа H_2O_2 в присутст $Na_2WO_4 + SrCl_2$. I. 2721.
Пугачевич П. П. Комбинированный п бор для измерения поверхностн натяжения сплавов легкоплавких таллов. (Методы и техника физи химического исследования). 1880.
Пугачевич П. П., Тимофеевичева О. Экспериментальное изучение пове ностного натяжения металлически растворов. II. Поверхностное натя ние сильно разбавленных амальгам лочных металлов при 22° С. 2196
Пурмаль А. П., см. Герасимов Г. Н.
Путилова Н. И. Температурный ко фициент скорости коррозии в прис ствии ингибиторов. (Письмо в ред цию). 226.
—, см. Мягкова А. Р.
Пшежецкий С. Я., Морозов Н. М. Каз нецкая С. А., Сирятская В. Н., Г бова Е. И. Кинетика термическо разложения озона. 2306.
—, см. Дмитриев М. Т.
—, см. Славинская Н. А.
Пшеничнов Е. А. см. Ветчинкин С.
Рабинович З. И., см. Агафонов А. В.
Рабовская Н. С. Применение ионообм ных смол в качестве катализаторов органическом синтезе. 2467.
Райзер Ю. П. Образование окислов азо в ударной волне при сильном взры в воздухе. 700.
Раков А. А., см. Носова К. И.
Резницкий Л. А., см. Скороходов И.
Резцова Е. В., Липкина Б. Г., Слонимск Г. В. О механо-химических явлени в полимерах. II. Влияние инициатор и ингибиторов цепных радикальн процессов. 656.
—, см. Слонимский Г. Л.
Ремизова А. А. О роли примесей в фазов переходах типа плавления и криста лизации. 1126.
Реутов О. А., Белецкая И. П., Мардалейш вили Р. Е. Кинетика реакции си метризации ртутноорганических соле I. Определение порядка по ртут органической соли реакции симметри зации эфиров α-броммеркурфенилу сусной кислоты под действием а миака. 152.
—, —, —. — — — — — II. Устано ление порядка реакции симметриз ции аммиаком эфиров α-броммеркур

фенилуксусной кислоты по аммиаку. 1962.
ін О. В., Косов Н. Д.
інский С. З., см. Головина О. А.
Т. В., Маненков А. А. К вопросу о валентном состоянии ионов хрома в соединениях, образующихся при термическом разложении хромового ангидрида. (Письмо в редакцию). 503.
нберг А. Я., см. Степанов Б. И.
нфельд И. Л., Маршаков И. К. Механизм коррозии металлов в узких зазорах и щелях. VI. Магний и некоторые его сплавы. 411.
см. Маршаков И. К.
овский А. Я., см. Каган Ю. Б.
х И. Л. Эмиссия электронов и H_2O_2 при коррозии металлов. 288.
анова Т. Г., см. Коган В. Б.
ловский В. Я., см. Командин А. В.
сихин В. С., Нестерко Н. А. Измерение тока насыщения во внешнем конусе чистого и солесодержащих пламен. 665.
аник М. Я., см. Холявенко К. М.
инштейн А. М., Эльтеков Ю. А., Словецкая К. И. Пористая структура и удельная поверхность $NiO—Al_2O_3$-катализаторов и их изменение при вариации состава и условий термической обработки. 310.
ов М. И., см. Стерльцов О. А.
ков А. П. К вопросу о взаимосвязи между объемными и теплоемкостными свойствами водных растворов электролитов. 294.
кков Е. М., Сухотин А. М. Электрохимическое исследование неводных растворов хлористого водорода. 2414.
сс И. Г., Донская Б. Д. Общая константа равновесия гидролиза иона тетрафторобората, BF_4^-. 107.
Идельс С. Л. Кинетика гидролиза трифтор-амин-бора, $H_3N : BF_3$. 374.
бинин Ю. Н., см. Маркевич А. Л.
бов А. К., см. Грацианский Н. Н.
бова Р. С., см. Винник М. Н.
занцева О. Ф., см. Каковский И. А.

бирова Р. Д., см. Шилов А. Е.
вельев С. С., см. Левин А. И.
вицкая Е. М., см. Яхонтова Л. Ф.
ович Г. В. Влияние добавок твердого продукта реакции на скорость дегидратации некоторых кристаллогидратов. 1847.
. К вопросу о температурной зависимости скорости полиморфных превращений аммиачной селитры. 636.
марцев А. Г., см. Лызлов Ю. В.
мойлов О. Я. Значение для свойств водных растворов электролитов взаимодействия ближайших частиц. 1147.
. К теории гидратации ионов в водных растворах (по поводу экспериментальных результатов работы Конника и Поулсона) (Письмо в редакцию). 2631.
мсон Ю. У., см. Скляренко С. И.
ндомирский В. Б., Коган Ш. М. О расчете изотерм адсорбции в электронной теории хемосорбции. 1709.
., см. Бонч-Бруевич В. Л.
—, см. Коган Ш. М.
Сапиро Л. С. Влияние поверхностей раздела на интенсивность и степень дегазации жидкости под вакуумом. 688.
Сараева В. В., Колосова Н. С. Радиационно-химические превращения диизопропилового эфира в водном растворе. 1774.
Саржевский А. М., Севченко А. Н. Люминесцентный метод определения объемов сольватных оболочек молекул в растворах. 2410.
Сафронов В. М., см. Коган В. Б.
Сахаров М. М., см. Головина О. А.
Севченко А. Н., см. Саржевский А. М.
Селиванова Н. М., Зубова Г. А. Термодинамические свойства селената стронция. 141.
—, —, Финкельштейн Е. И. Термодинамические свойства селената серебра. 2365.
Семенова Е. С., Пигузова Л. И. Окисный алюмосиликатмолибденовый катализатор для процесса деструктивной гидрогенизации тяжелого нефтяного сырья. 2509.
Семенченко В. К. К термодинамике сверхсостояний. (Письмо в редакцию). 1440.
—, Архангельский К. В. О диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерях бинарных жидких систем в критической области. (Письмо в редакцию). 230.
—, Зорина Е. Л. Влияние нонилового спирта на критические явления в системе триэтиламин — вода. 1176.
—, см. Зорина Е. Л.
Семиохин И. А., Панченков Г. М. Жоров Ю. А. О применении смешанных растворителей для разделения изотопов углерода бикарбонатным методом и об использовании изотопного обмена между CO_2 и CO_3^{2-} для разделения изотопов кислорода. (Письмо в редакцию). 2633.
—, —, Коровкин В. К., Борисов А. В. Разделение изотопов в процессе электросинтеза озона. 1933.
—, см. Герасимов Я. И.
Сербинов А. И. Тепловой взрыв и изотермическое разложение взрывчатых веществ. 2641.
Серебрякова Н. В., см. Каковский И. А.
Сивер П. Я., Самодиффузия иона дифосфата в системе вода—электролит—неэлектролит. 1065.
Сивер Ю. С. Нестационарные электродные процессы в перемешиваемых средах. I. 2586.
Сидоров А. Н., см. Акишин П. А.
Силкин Ю. А., см. Чмутов К. В.
Синицын П. Г. Обмен ионов бария и водорода на пермутитах. 589.
Сирятская В. Н., см. Пшежецкий С. Я.
Скарченко В. Е., см. Стрельцов О. А.
Скляренко С. И. Самсон Ю. У., Бару В. Е. Прибор для измерения электропроводности неводных растворов. (Методы и техника физико-химического исследования.) 2375.
Скобец Е. М. К вопросу об анализе полярографических волн. (Дискуссия.) 2807.

Скориков К. Г. Замечания к статьям П. В. Немцова [1, 2]. (Дискуссия.) 501.
Скороходов И. И., Некрасов Л. И., Резницкий Л. А., Хомяков К. Г., Кобозев Н. И. К вопросу о высшей перекиси водорода и замороженных радикалах. II. Несколько замечаний к термохимии высшей перекиси H_2O_4 и радикала HO_2. 2090.
Скрябин А. К. Процесс экстракции. 74
Скуратов С. М., см. Вострокнутов Н. Г.
—, см. Колесов В. П.
Славинская Н. А., Каменецкая С. А. Влияние озона на критические условия воспламенения этилового спирта с кислородом. 2325.
—, —, **Пшежецкий С. Я.** Влияние озона на воспламенение углеводородов. II. Воспламенение бутилена с кислородом. 45.
—, —, —. — — — —. III. Воспламенение циклогексана с кислородом. 271.
Словецкая К. И., см. Рубинштейн А. М.
Слонимский Г. Л., Другова Г. П. О механо-химических явлениях в полимерах. III. Прочность взаимной связи элементов многослойных полимерных изделий. 793.
Слонимский Г. Л., Каргин В. А., Резцова Е. В. О механо-химических явлениях в полимерах. IV. Модификация каучуков и резин. 988.
—, **Резцова Е. В.** О механо-химических явлениях в полимерах. I. Исследование явлений химического течения в каучуках и резинах. 480.
—, см. Резцова Е. В.
Смахтин Л. А., см. Несмеянов Ан. Н.
Сметанко Н. П., см. Смирнова И. В.
Смирнов Н. Г., Успенский К. А. Экспериментальное определение коэффициентов ослабления γ-излучения в цилиндрических источниках. 2036.
Смирнова В. И., Ормонт Б. Ф. Об определении поверхностного натяжения при высоких температурах методами висячей и натекающей капли. 771.
Смирнова И. В., Топчиева К. В., Сметанко Н. П. Адсорбция из растворов алкилароматических углеводородов на промышленных катализаторах. II. 1059.
Соколов Л. Б., Абкин А. Д. О механизме совместной полимеризации с участием бифункциональных мономеров. I. Совместная полимеризация α-хлоракрилового эфира 2-этоксиэтанола со стиролом, метилметакрилатом и метилакрилатом. 1387.
—, —. — — — — — — II. Особенности полимеризации бинарных систем с участием ди-α-хлоракрилового эфира этиленгликоля. 1495.
Соколов Н. Д. Об энергии сопряжения. 534.
—, см. Ветчинкин С. И.
Соколова Д. Ф., Морозов Н. М., Темкин М. И. Кинетика синтеза аммиака при низких давлениях в условиях диффузионного торможения. 471.
Соколова Л. Н., см. Каштанов Л. И.
Сокольский Д. В., Закумаева Г. Д. Влияние добавок бромистого калия на механизм каталитического гидрирования некоторых органических динений. 2579.
—, см. Попова Н. М.
Соловьева Л. С., Гомогенно-гетероге горение окиси углерода в узких налах. 1813.
Солодовников С. П., см. Миллер В.
Сорина Г. А., см. Кричевский И. Р.
Соснин В. В., Травин О. В., Ярхо Е. О температурной зависимости рости десульфурации чугуна ками системы $CaO—Al_2O_3—Si$ 2652.
Спасский С. С., Михайлова М. А., Та сов А. И., Молчанова Т. В., Ма кова М. Е. Сополимеризация насыщенных полиэфиров с ви ловыми мономерами. IV. Сополи ризация полидиэтилен гликофумар со стиролом, акрилонитрилом, тилметакрилатом, винилацетат 1449.
—, **Тарасов А. И., Токарев А. В.** Со лимеризация ненасыщенных полиэ ров с виниловыми мономерами. Определение числа двойных свя в сополимерах ненасыщенных по эфиров и виниловых мономеров. 2
—, см. Токарев А. В.
Сперанская Е. Ф., см. Зебрева А. И
Спиридонов В. П., см. Акишин П.
Спицын Б. В., Майдановская Л. Г. Т мическая диссоциация пятиокиси надия. 180.
Спицын Викт. И., см. Баландин А.
Станкевич И. В., см. Бочвар Д. А.
Степанов Б. А., см. Каковский И.
Степанов Б. И., Жбанков Р. Г., Розенб А. Я. Инфракрасные спектры целл лозы в процессе вискозного произв ства. 1907.
Степухович А. Д., Биргер Б. И. Кинети и механизм распада углеводород XIII. Кинетика крекинга бутана, торможенного добавками пропилена.
Стесик Л. Н., Акимова Л. Н. Косвенн метод оценки ширины зоны реакц в детонационной волне. 1762.
Сторонкин А. В., Маркузин Н. П. Иссл дование общего и парциальных да лений пара компонентов тройного ра слаивающегося раствора триэти амин-фенол-вода при 15° и 35° С. 58
—, —. О форме изотерм расслаиван тройного раствора триэтиламин—ф нол—вода для 15 и 35° С. 279.
Стрелков П. Г., см. Ицкевич Е. С.
Стрельцов О. А., Русов М. Т., Скарченк В. К. Влияние условий формирован на удельную активность аммиачно катализатора. 2521.
Стромберг А. Г., Воронова К. Р. Влияни периода капания на потенциал полу волны марганца и вычисление плот ности тока обмена марганца. 318
Ступень Л. В., см. Ткаченко Г. В.
Ступоченко Е. В., Осипов А. И. О кин тике термической диссоциации двух атомных молекул. 1526.
Сумарокова Т. Н., Фиалков Я. А. О криос копическом методе физико-химическог

анализа. (Классификация диаграмм). 184.
гина А. А., Горбунова К. М., Электрокристаллизация никеля при наложении переменного тока. I. Строение осадков из электролитов, не содержащих добавок поверхностноактивных веществ. 1982.
—. — — в условиях переменного тока. II. Электролиты с добавками поверхностноактивных веществ. 2128.
отин А. М. Об ассоциации ионов в растворах. 2405.
Карташова К. М. Динамический метод измерения емкости электродов и его применение для определения потенциалов нулевого заряда. 2145.
Тимофеева З. Н. Об ассоциации ионов в растворах. II. Причины «аномальной» электропроводности. 1602.
—. — — —III. Потенциометрическое определение коэффициентов активности ионов в растворах с низкой диэлектрической проницаемостью. 1739.
см. Рыжков Е. М.
см. Щерба Л. Д.
гер А. А., Попова О. Влияние молекулярного веса стеклообразных полимеров на плотность упаковки их цепей. III. Триацетил-целлюлозы. 593.
, Цилипоткина М. В., Доронина В. К. Влияние молекулярного веса стеклообразных полимеров на плотность упаковки их цепей. II. Полиметилметакрилаты. 335.
альвик А. И., Пальм В. А. Исследование кинетики и механизма кислотного гидролиза этилацетата. 1214.
альрозе В. Л., Франкевич Е. Л. О ионно-молекулярных реакциях в газовой фазе и методе ионного удара. (По поводу ответа Ф. В. Лампа и Ф. Г. Фильда [1]). (Дискуссия.) 955.
-, см. Франкевич Е. Л.
амм И. И., см. Маркевич А. М.
арасов А. И., см. Спасский С. С.
вердовский И. П., см. Карпова Р. А.
едорадзе Г. А. Кинетика окисления ионов хлора на платине. 129.
емкин М. И. Об условиях, определяющих возможность сосуществования газовых фаз. 2040.
—, см. Апельбаум Л. О.
—, см. Соколова Д. Ф.
Гетерин Г. А., см. Есин О. А.
Гиман Б. Л. О возможности влияния неоднородного электрического и магнитного поля на химическую реакцию в газе. 1189.
Гимофеев Д. П. Резервуар для манометра Мак-Леода. (Методы и техника физико-химического исследования.) 727.
Гимофеев Б. И., см. Вострокнутов Н. Г.
Гимофеева З. Н., см. Сухотин А. М.
Гимофеевичева О. П., см. Пугачевич П. П.
Гитов В. Б., см. Бродский А. М.
Гитова И. Е. О действии добавок 8-оксихинолина на скорость растворения железа и алюминия в соляной кислоте. 2173.
Гихомирова Н. Н., см. Шилов А. Е.
Ткаченко Г. В., Этлис В. С., Ступень Л.В., Кофман Л. П. Совместная полимеризация хлористого винила со стиролом и пентахлорстиролом. 25.
Токарев А. В., Спасский С. С. Сополимеризация ненасыщенных полиэфиров с виниловыми мономерами II. Определение констант сополимеризации. 554.
Токарев А. В., см. Спасский С. С.
Толмачев А. М., см. Панченков Г. М.
Толмачев В. Н., Ломакина Г. Г. Спектрофотометрическое исследование реакций взаимодействия 1,8-двуокси-2-(2-оксиазобензол) -3,6-нафталин-дисульфоната натрия с ионами кальция, стронция и бария. 2302.
—, —, Штучкина Л. А. Спектрофотометрическое исследование реакции, взаимодействия 1,8-диокси-2-(2-оксиазобензол)-3,6-нафталиндисульфоната натрия с ионами цинка. 808.
Толмачева Ю. А., см. Давыдов А. И.
Толстова Т. С., см. Коган В. Б.
Толстопятова А. А. Алексей Александрович Баландин (к 60-летию со дня рождения). (Хроника.) 504.
—, см. Баландин А. А.
Томашов Н. Д., Алтовский Р. М. Исследование механизма электрохимической коррозии титана. I. Влияние галоидных ионов на коррозионное и электрохимическое поведение титана в серной кислоте. 610.
Топчиев А. В., см. Френкель С. Я.
Топчиева К. В., см. Герасимов Л. И.
—, см. Смирнова И. В.
Травин О. В., см. Соснин В. В.
Трапезников А. А., Толмачев А. М. К вопросу об образовании гидроокиси алюминия. 1634.
Трифонов Н. А., Цыпин М. З. Физико-химический анализ системы диоксан—вода по форме изотерм электропроводности. 1378.
Троицкая Н. В., Мищенко К. П. Флис И. Е. Исследование равновесия $ClO_{2\,р\text{-}р} + e \rightleftarrows ClO_2^-{}_{р\text{-}р}$ в водных растворах при различных температурах. 1614.
Троицкая Н. В., см. Флис И. Е.
Тумбаков В. А., см. Иванов М. И.
Туницкий Н. Н., см. Федосеева О. П.
Турьян Я. И. Кислородное перенапряжение на никелевом аноде. (Дискуссия.) 948
Туторский И. А., Гинзбург Л. В., Догадкин Б. А. О механизме распада дисульфидов в условиях вулканизации. 1401.
Тютюлков Н. Н. Влияние внутримолекулярного взаимодействия на молекулярную рефракцию. (Письмо в редакцию.) 1660.
Улановский И. Б., Коровин Ю. М. Степень влияния дифференциальной аэрации и величины pH на коррозию нержавеющих сталей в узких зазорах. 1414.
Уразовский С. С., Котляренко И. П., Курисько А. И. О различии констант диссоциации полиморфных модифика-

ций кислот в неводных растворах. 2732.
Урбах В. Ю. К вопросу о критическом состоянии при переходах жидкость—газ. 515.
Усиков С. В. Измерение электропроводности растворов на высоких частотах безэлектродным способом. 2007.
Успенский К. А., см. Смирнов Н. Г.
Ушакова Г. С., Еремин Е. Н. Образование озона из продуктов диссоциации O_2 в тлеющем разряде. (Письмо в редакцию.) 233.

Фаличева В. И., см. Левин А. И.
Федосеева О. П., Туницкий Н. Н. Исследование кинетики ионообменной сорбции. III. Полный обмен между одновалентными и двухвалентными ионами в смолах. 1140.
—, **Чернева Е. П., Туницкий Н. Н.** Исследование кинетики ионообменной сорбции. II. Кинетика обмена с участием водородных ионов. 936.
Федосов А. И. Торможение движения газовых пузырьков поверхностноактивными веществами при умеренных числах Рейнольдса. 1683.
Федотова Т. В., см. Калико М. А.
Федулова Н. И., см. Шаронова Т. Н.
Фиалков Я. А., см. Сумарокова Т. Н.
Филд Ф. Г., см. Ламп Ф. В.
Филиппов Ю. В., Вендилло В. П. Электрическая теория азонаторов. VI. Влияние величины разрядного промежутка на электрические характеристики азонаторов. 2358.
—, **Емельянов Ю. М.** Электрическая теория озонаторов. V. К вопросу о коэффициенте мощности озонаторов. 1780.
—, см. Емельянов Ю. М.
Филиппова Л. Ф., см. Маркевич Л. А.
Фильченкова Т. Г., см. Антонова Л. Г.
Финкель Э. Э., Чмутов К. В. Применение проточного счетчика для измерения влагопроницаемости пленок из синтетических материалов при помощи воды, меченной тритием.(Методы и техника физико-химического исследования.)943.
—, — Проточный счетчик, работающий при атмосферном давлении. (Методы и техника физико-химического исследования.) 2805.
—, см. Чмутов К. В.
Финкельштейн Е. И., см. Селиванова Н. М.
Фишер И. З., см. Прохоренко В. К.
Флид Р. М., Миронов В. А., Островская В. М., Аронова Н. И. Кинетика и механизм каталитических превращений ацетилена. III. Кинетика жидкофазного гидрогалоидирования ацетилена в присутствии солей ртути. 119.
Флис И. Е., Мищенко К. П., Троицкая Н. В. Потенциалы хлорного электрода при различных температурах. 1744.
—, см. Троицкая Н. В.
Фокина Е. А., см. Крылов О. В.
Фоменко А. С., Абрамова Т. М., Ганкина И. Л. Изучение коррозии металлов при помощи тяжелого изотопа кислорода. II. Влажная атмосферная коррозия кадмия. 2249.
Франкевич Е. Л., Тальрозе В. Л. Сродс к протону молекул CH_3OH и $C_2H_5($ 1093.
—, см. Тальрозе В. Л.
Фрейдлин Л. Х., см. Баландин А. А.
—, см. Крылов В. Д.
Френкель С. Я., Топчиев А. В., Кренк Б. А., Гольдфарб Ю. Я. Иссле вание полидисперсности полимеров тодом неустановившегося седимен ционного равновесия. I. 2778.
Фридман В. М., см. Коган В. Б.
Фролов Б. А., см. Исирикян А. А.
Фролов И. А., см. Девятых Г. Г.
Фурман М. С., см. Бадриан А. С.

Хазанова Н. Е., Линшиц Л. Р. Кри ческие явления в системе гексаме ленимин—вода. II. Некоторые фи ко-химические свойства системы г саметиленимин—вода. 1811.
—, см. Кричевский И. Р.
Хала Эдуард. Равновесие жидкость—п 2435.
Хейфец В. Л., Шейнин А. Б. Осциллог фическое исследование кинетики эл тродных процессов. I. Метод. 19
Ходченко А. Г., см. Акишин П. А.
Холявенко К. М., Рубаник М. Я. Вл ние пористости серебряного ката затора на доступность внутрен поверхности его в процессе окисле этилена. 1381.
Хомяков К. Г., см. Скороходов И. И.

Царенко Е. В., см. Лантратов М. Ф.
Цветков В. Н., Алдошин В. Г. Светор сеяние и вязкость растворов фр ций полифенилметакриламида в а тоне. 2767.
—, **Каллистов О. В.** Светорассеяние вязкость растворов фракций по паратретичнобутилфенилметакрила в ацетоне. 710.
Цветков В. Н., см. Магарик С. Я.
Цветков Ю. Д., см. Молин Ю. Н.
Целлинская Т. Ф., см. Добычин Д.
Ценципер А. Б., см. Герасимов Г. Н
Цеханская Ю. В., см. Кричевский И.
Циклис Д. С., Кофман А. Н., Шендер Л. И. Фазовое и объемное поведен растворов ацетилена в ацетоне. 20
Цилипоткина М. В., см. Тагер А. А.
Цойман Г. И., см. Казавчинский Я. З.
Цхай В. А. Теплота адсорбции водоро на некоторых типах ионных решет 2230.
Цыпин М. З., см. Трифонов Н. А.

Чайкин А. М., см. Гурман В. С.
Чалтыкян О. А., Анатасян Е. Н., Б лерян Н. М., Мармарян Г. А. Ки тика реакций перекисей в раствор II. Кинетика взаимодействия пе киси бензоила с дифениламином.
Чегодаев Д. Д. О кристаллическом сост нии полимеров. I. Кристаллизация п лимеров в процессе полимеризации.
—, **Буторкова Н. А.** О кристаллическ состоянии полимеров. II. Кристалл зация полимеров в процессе плен образования. 262.

еркасова Л. Н. Влияние структуры на теплопроводность полимеров. 1928.
ернева Е. П., см. Федосеева О. П.
ерненко В. И., Лошкарев М. А. Совместный разряд свинца и олова при электролитическом рафинировании свинца. 1750.
ешко Ф. Ф. Об амфотерности бензольного кольца. I. 745.
ибрикин В. М., см. Бубнов Н. Н.
измаджев Ю. А., см. Догонадзе Р. Р.
ирков Н. М., см. Винник М. И.
–, см. Казанский К. С.
–, см. Кудрявцева Т. А.
–, см. Манелис Г. Б.
Пистяков А. Л., см. Бочвар Д. А.
Смутов К. В., Лапик В. С., Калачев П. М., Силкин Ю. А. Самокомпенсирующийся мембранный манометр. (Методы и техника физико-химического исследования.) 1655.
–, Финкель Э. Э. Влияние γ-излучения Co^{60} на проницаемость полиэтилена для водяного пара. 1648.
–, см. Александрова Л. С.
–, см. Астахов К. В.
–, см. Финкель Э. Э.
Попоров Д. Я., см. Несмеянов Ан. Н.
Пувиляев Р. Г., см. Ветюхов М. М.
Пуфаров Г. И., см. Лисняк С. С.
Пухланцев В. Г., Определение константы диссоциации мышьяковой кислоты. 3.
Пучукина Л. Г., см. Кнорре Д. Г.

Паронова Т. Н., Федулова Н. И., Красильников А. И. Исследование условий возникновения и развития питтинговой коррозии железа. 208.
Патенштейн А. И., см. Жданова К. И.
Пахова С. К., см. Перельман Ф. М.
Пейнин А. Б., см. Хейфец В. Л.
Пейнкер А. П., см. Абкин А. Д.
Пейнкер Ю. Н., Переслени Е. М., Зосимова Н. П., Померанцев Ю. И. О таутомерии некоторых производных гетероциклических соединений. X. Таутомерия ацимерованных гетероциклических аминов. 2096.
—, Померанцев Ю. И. О таутомерии некоторых производных гетероциклических соединений. IX. Строение солей оксипроизводных гетероциклического ряда. 1819.
—, Постовский И. Я., Воронина Н. М. О таутомерии некоторых производных гетероциклических соединений. VII. Спектры и строение окси- и меркаптопроизводных тиазола, тиадиазола и триазола. 302.
—, см. Гуревич А. И.
Пелечник М. М. Распределение температур в колонке при протекании реакций первого порядка. 2073.
Пендерей Л. И., см. Циклис Д. С.
Пилов А. Е., Зефирова А. К., Тихомирова Н. Н. Электронный парамагнитный резонанс в системе $Al(изо\text{-}C_4H_6)_3$—$Ti(C_5H_5)_2Cl_2$. (Письмо в редакцию.) 2113.
—, Сабирова Р. Д. Механизм первичного акта термического распада хлорпроизводных метана. I. Распад четыреххлористого углерода и хлористого метила. 1365.
Пишаков Н. А. О структуре конденсированного в вакууме германия. (Письмо в редакцию.) 1662.
—, см. Андрушенко Н. К.
Пишокин В. П., Агеева В. А., Вихорева Н. А. Длительная твердость как метод физико-химического анализа. 2223.
Пкодин А. М., Каркузаки Л. И. Кислотно-основные равновесия в безводной уксусной кислоте. I. 2795.
Пкольников С. Н., см. Ветюков М. М.
Плугер М. А., Казаков В. А. Влияние ионов SO_4^{2-} на образование катодной пленки при электроосаждении хрома. (Письмо в редакцию.) 1666.
Плыгин А. И., см. Богдановский Г. А.
—, см. Мартинюк Г. А.
Пмитт-Фогелевич С. П., см. Матерова Е.А.
Порыгин П. П. Взаимное влияние заместителей в молекулах *n*-дипроизводных бензола. 1477.
—, Алауне З. Б. Исследование растворов ароматических аминов в органических кислотах. 717
Птрайхман Г. А., см. Петрова Г. А.
Птучкина Л. А., см. Толмачев В. Н.
Пульц М. М., см. Никольский Б. П

Пеглова А. П., см. Баландин А. А..
Перба Л. Д., Сухотин А. М. Изучение гидратации ионов при помощи инфракрасных спектров поглощения. 2401
Пербакова К. Д., см. Герасимов Я. И.

Эйзнер Ю. Е. По поводу статьи Бхатнагара, Биваса и Гарпури о теории концентрационной зависимости вязкости растворов полимеров. (Дискуссия.)953.
Эльтеков Ю. А., см. Рубинштейн А. М.
Эмануэль Н. М., см. Гагарина А. Б.
—, см. Кнорре Д. Г.
Энтелис С. Г., см. Казанский К. С.
Этлис В. С., см. Ткаченко Г. В.

Юдин Б. Ф., см. Броунштейн Б. И.
Юрков В. А., Некрасов В. В. Электродные потенциалы сплавов Cd—Sb. 395.
Юрков Г. Н., см. Броунштейн Б. И.

Яковлева Е. А., см. Якушин Ф. С.
Якушин Ф. С., Дубинский Ю. Г., Яковлева Е. А., Патенштейн А. И. О кинетическом изотопном эффекте при водородном обмене в жидком аммиаке. (Письмо в редакцию.) 2821.
Ярхо Е. Н., см. Соснин В. В.
Ястребов В. В., Кобозев Н. И. Физикохимия концентрированного озона. IV. Взрывная чувствительность концентрированного озона по отношению к тепловым воздействиям. 649.
–, —, — — — VII. Концентрационные границы распространения пламени в газовых смесях озона. 1701.
Ястребов В. В., Пицхелаури Е. Н., Кобозев Н. И. Физико-химия концентрированного озона. VI. Взрывная чувствительность озоно-кислородных растворов по отношению к тепловым импульсам. 1209.
—, —, см. Пицхелаури Е. Н.
Яцимирский К. Б., см. Васильев В. П.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ К XXXIII тому ЗА 1959 г.

Адгезия воды к пленке из двуокиси титана. 2298.
Адсорбенты, новый метод определения удельной поверхности. 2202.
Адсорбционная способность единицы поверхности кварца. 2141.
Адсорбция азота углем, силикагелем, глиноземом и шабазитом. 2205.
— *н*-алканов на силикагеле. 389.
— алкилароматических углеводородов на промышленных катализаторах. 1059.
— анионов на платине. 844.
— из трехкомпонентных растворов. 1581.
— метанола силикагелями с разной степенью гидратации поверхности. 1534.
— на меди компонентов системы водород — углекислота — окись углерода — водяной пар. 417.
— расчет изотерм. 1709.
— этилового спирта на ZnO. 492.
Азеотропы тройные, свойства. 276.
Азота окислы, образование при сильном взрыве в воздухе. 700.
— окись, роль запалки в реакции синтеза. 764.
Активности коэффициент бинарных неэлектролитов, влияние флуктуаций на значение. 813.
— — NaJ в C_2H_5OH и CCl_4. 1741.
— коэффициенты HCl в водно-диоксановой смеси. 1742.
— — — в спиртах и спиртоводных смесях. 2288.
— — NaJ в смесях этилового спирта с четыреххлористым углеродом. 1608.
— свинца и олова в сплавах Pb — Sn. 2247.
— цинка и германия. 2028.
Активность алюмосиликатных катализаторов, зависимость от условий приготовления. 922.
— железного катализатора синтеза аммиака, влияние добавок Al_2O_3 и K_2O. 2542.
— каталитическая окиси алюминия и алюмосиликатов. 192.
— — редких элементов в реакции разложения перекиси водорода. 452.
— меди и висмута в системе медь — висмут. 1135.
— мономеров производных метакриламина по отношению к радикалу метилметакрилата. 1250.
— насыщенных растворов $SrSeO_4$. 143.
— никелевого скелетного катализатора, влияние паров воды. 2559.
— термодинамическая в тройных системах, расчет. 147.
— удельная аммиачного катализатора. 2521.
Ag, Au и Cu в твердых растворах Ag — Au и Au — Cu. 601.
Алюминия гидроокись, образование и свойства. 1632.
Амальгаммы медно-кадмиевые, электрохимическое исследование. 2715.
Аморфная фаза в *н*-парафинах. 1791.
Амфотерность бензольного кольца. 745
Анализ физико-химический, классификация диаграмм. 184.
— — — системы диоксан — вода. 1378
— — — тройных систем: уксусная кислота — этиловый спирт — бензол и уксусная кислота — этиловый спирт — четыреххлористый углерод. 822.
Анизотропия оптическая полиметилметакрилата, поли-*н*-*трет*-бутилфенолметакрилата и их сополимеров. 835
Анодное поведение алюминия в электрополировочном электролите. 1788.
Ансамбли структурные, роль в процессе фотосинтеза. 2053.
Ассоциация в бинарных смесях 2397
— ионов в растворах. 2405.
Аэрация растворов, влияние на коррозию нержавеющих сталей. 1414.

Бензола *п*-дипроизводные, взаимное влияние заместителей. 1477.

Вес удельный полимеров. 250.
— — растворов гексаметиленимин — вода. 1811.
Взрыв озоно-кислородных газовых смесей. 1702.
— тепловой изотермический. 2641.
Водород, роль поверхности в термическо реакции с хлором. 2178.
Водорода перекись высшая, термохимия 2090.
Водородная связь внутримолекулярна 331.
Волны полярографические при каталити ческом выделении водорода. 691.
Воспламенение бутилена с кислородом влияние озона. 45.
— газов, образующихся в пламени 2345.
— газовых горючих смесей, влияние тем пературы на концентрационные пр делы. 1184.
— метана, *н*-бутана и изоктана. 2347
— циклогексана с кислородом. 270.
— этилового спирта с кислородом, влия ние озона. 2325.
Восприимчивость магнитная диамагнитны органических соединений. 1299.
Восстановление кислорода на свинцово катоде. 1360.
— BrO^-_3, влияние добавок. Na_2SO_4. 216
Вулканизация каучука серой в присутс вии ДБТДС, меченой S^{35}. 1404.

Вязкость жидких растворов. 2164.
- измерение по кинетике утоньшения смачивающих пленок жидкостей. 100.
- в системе триэтиламин — вода. 1176.
- растворов гексаметиленимин — вода. 1812.
- — йодистого калия в метиловом спирте. 1047.
- — полифенилметакриламида в ацетоне 2767.
- — поли-*п-трет*-бутилфенилметакрилата в ацетоне. 713.
- системы триэтиламин — вода, влияние сульфата натрия. 961.
- стекол. 543.
- — зависимость от состава. 547.
- удельная растворов СКБ-1. 481.

Газ элементарный, термодинамические свойства. 2773.
Газы двухатомные идеальные, вычисление термодинамических функций в состоянии $^3П$. 1289.
Гидратация ионов, изучение при помощи инфракрасных спектров. 2401.
Гидрирование моносахаридов и многоатомных спиртов. 2490.
Гидродинамика взрыва. 700.
Гидроксил, термодинамические свойства.58.
Горение окиси углерода в узких каналах. 1813.
— распыленного топлива в турбулентном потоке. 1080.

Давление воспламенения циклогексана критическое, зависимость от содержания озона в смеси. 274.
— насыщенного пара твердой меди. 345.
— — — твердых золота и серебра. 344.
— пара парциальное Au и Ag в твердых растворах Au — Ag. 599.
— — парциальное Au и Cu в твердых растворах. 599.
— — системы триэтиламин — фенол — вода. 581.
— парциальное компонентов смеси триэтиламин — фенол — вода. 281.
Движение газовых пузырьков в углеводородах. 197.
Дегидратация *о*-бензоилбензойной кислоты. 1993.
— $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ кинетические данные. 1849.
Десульфурация чугуна шлаками системы CaO — Al_2O_3 — SiO_2. 2652.
Детонация тротила, зависимость скорости от диаметра заряда. 1763.
Диаграммы состав — свойство многокомпонентных равновесных систем, построение. 2271.
Диамагнетизм атомный и экзальтационных групп. 1306.
Диизопропиловый эфир, радиационно-химические превращения. 1774.
Дилатометрия систем $Pb_3(PO_4)_2$— $BaTiO_3$, $Ba_3(PO_4)_2$— $PbTiO_3$. 2770.
1,8-диокси-2-(2-оксиазобензол)-3,6-нафталиндисульфант натрия, взаимодействие с ионами цинка. 808.
Замечания к статьям П. В. Немцова /1,2/. 502.
Дискуссия К вопросу об анализе полярографических волн. 2807.
— Кислородное перенапряжение на никелевом аноде. 948.
— О вычислении ионизационных потенциалов атомов. 1657.
— О ионно-молекулярных реакциях в газовой фазе и методе ионного удара. (По поводу ответа Ф. В. Лампа и Ф. Г. Фильда [1]). 955.
— О соотношениях между энергией электронного возбуждения и энергией электровосстановления ароматических молекул [1]. 1154.
— О соотношениях между энергией электронного возбуждения и энергией электровосстановления ароматических молекул. (По поводу письма С. В. Горбачева и С. Ф. Белевского [1]). 728.
— О сродстве метана к протону, определенном методом ионного удара. 732.
— О числах переноса в однокомпонентных расплавленных электролитах. 1887.
— О явлениях сверхпарамагнетизма в разведенных адсорбционных слоях и твердых растворах. 2811.
— По поводу статьи Бхатнагара, Бисваса и Гарпури о теории концентрационной зависимости вязкости растворов полимеров. 953.
Диссоциации константа мышьяковой кислоты. 3.
— степень HCl в водно-диоксановой смеси. 1742.
— степень NaJ в C_2H_5OH и CCl_4. 1741.
— электролитической константы роданистоводородного аллилортотолуидина. 840.
Диссоциация термическая двуатомных молекул. 572.
— термическая пятиокиси ванадия. 180.
— электролитическая в системе *п*-анизидин—аллиловое горчичное масло. 1610.
— электролитическая системы аллиловое горчичное масло — пиперидин. 2002.
— электролитическая роданистых аллиламинов в различных растворителях. 2786.
Диффузии коэффициент, определение методом изотопного обмена. 2755.
— коэффициенты ионов сурьмы и висмута в водных растворах HCl. 1053.
Диффузия в ожиженных газа. 1758.
— в тетрахлорэтане и тетрабромэтане, зависимость коэффициентов от температуры. 1430.
— Bi^{3+} и Sb^{3+} в HCl различной концентра-
— продольная *н*-бутане, значения эффективных коэффициентов. 1314.

Емкость обратная озонаторов, зависимость от величины разрядного промежутка. 2360.
— ртутного катода, определение по спаду потенциала после выключения поляризующего тока. 913.
— хроматографической колонки из окиси алюминия, влияние примесей. 1473.
— электродов, динамический метод измерения. 2015.

Жидкость, дегазация под вакуумом. 688.

Из истории физической химии
Из истории возникновения и развития теории электролитической диссоциации. 2824.
γ-излучение Co^{60}, влияние на проницаемость полиэтилена для водяного пара. 1648.
— , определение коэффициентов ослабления в цилиндрических источниках. 2036.
Изомерия цис- транс-тиоиндигоидов. 2791.
Изотопы кислорода, разделение в процессе электросинтеза озона. 1933.
Инкременты двойных связей, расчет. 252.

Калориметрия, учет влияния побочных процессов, при измерениях. 32.
Катализ, мультиплетная теория. 2490.
— обобщение теории промежуточных продуктов. 1002.
— поверхностью окиси кальция. 2555.
— скрытые формы. 1002.
Катализатор алюмосиликатмолибденовый для деструктивной дегидрогенизации нефтяного сырья. 2509.
— алюмосиликатный шариковый, распределение кокса в частице. 871.
— никелевый скелетный, влияние паров воды на активность. 2559.
— серебряный, влияние пористости на окисление этилена. 1381.
Катализаторы, активность единицы поверхности. 2498.
— алюмосиликатные, природа активных центров. 2517.
— — смешанные, влияние на структуру и свойства условий приготовления. 922.
— — шариковые, структура. 2513.
—, влияние взаимодействия с реакционной системой на кинетику реакций. 1969.
— крекинга, активность и физико-химические свойства. 2504.
— — алюмосиликатные, модельное изучение. 869.
— —, закономерности выгорания кокса. 1023.
— металлические, энергии связи с углеродом. 2045.
— Pd — Ag на силикагеле, исследование в реакции гидрирования. 780.
— Pt + Au, свойства. 983.
— Pd + Pt, свойства. 1467.
— Pd — Ag смешанные адсорбированные на SiO_2. 1691.
Катод железный, исследование состояния поверхности по спаду потенциала после выключения тока. 1231.
— никелевый, исследование состояния поверхности. 1230.
Каучуки, исследование явления химического течения. 480.
Кинетика адсорбции атомов через взаимодействие с поверхностным электронным газом. 2729.
— анодной поляризации гладкого платинового электрода. 367.
— валентных превращений стеарата марганца в ходе окисления *н*-декана. 213.
— взаимодействия гидроперекиси децила со стеаратом марганца. 348.
Кинетика взаимодействия перекиси бензоила дифениламином. 36.
— возбуждения молекул электромагни ными и механическими волнами. II 2053.
— восстановления магнитной окиси желе углем. 1840.
— — паров металлическим цирконием. 79
— выгорания кокса в зернах шариково алюмосиликатного катализатора кр кинга. 1028.
— выделения H_2O_2 при окислении ал миния. 289.
— гидрирования сероуглерода на сульф дах железа, никеля и кобальта. 256
— гидролиза H_3NBF_3. 274.
— дегидратации этилового спирта н Al_2O_3. 193.
— дегидрогенизации спиртов, влияни строения молекул. 2490.
— десульфурации чугуна шлаками с стемы $CaO — Al_2O_3 — SiO_2$—. 2652
— динамики сорбции ионов, диффузио ная. 1119.
— диффузионного извлечения веществ пористых тел, уравнения. 2316.
— жидкофазного гидрогалоидирован ацетилена. 119.
— избирательного каталитического гидр рования. 2485.
и механизм топохимических реакци 2539.
— ионнобменной сорбции. 1140.
— катализа H_2O_2 в присутствии Na_2WO + $SrCl_2$. 2721.
— кислотного гидролиза этилацетата. 1214
— крекинга бутана, заторможенного д бавками пропилена. 8.
— кумола. 195.
— накопления продуктов при окислени *н*-гептана. 2353.
— обмена с участием водородных ионо 936.
— образования двуокиси азота во взры ной волне. 705.
— образования окиси азота во взрывно волне. 702.
— окисления бензола смесью кислород водяным паром. 865
— окисления железа в растворах солей 357.
— — ионов хлора на платине. 129.
— превращений окиси углерода на желе ных катализаторах. 2706
— прилипания минеральных частиц к пу зырькам при флотации. 2280.
— разложения аммиака на платине. 2697
— разряда BrO_3, влияние добавок La^{3+} 2156.
— реакции взаимодействия метана с дву окисью азота. 1872.
— — метана с двуокисью азота. 1641
— — обмена хлора со щелочью. 255.
— симметризации ртутноорганически солей. 152.
— — ртутноорганических солей. II. 1962.
— в средах концентрированных кисло 2677.
— — диссоциации и образования инте металлических соединений, изучени методом вязкости. 2164.
— синтеза аммиака при низких давле ниях. 471.
— термического разложения озона. 2306

термической диссоциации двухатомных молекул. 1526.
фазовых превращений в контактных массах Cu — Si. 1594.
физической адсорбции. 1035.
химическая, исследование методом емкостных явлений у ртутного капельного электрода. 2169.
цепных реакций с вырожденным разветвлением и квадратичным обрывом цепей. 2660.
электродных процессов. 165.
— —, осциллографическое исследование. 1945.
эмиссии электронов при окислении алюминия. 289.
Кислорода атомы, образование на поверхности стекла. 2548.
Инверсия ацетилена, влияние времени контакта на степень. 121.
Константа равновесия гидролиза иона тетрафторбората. 110.
скорости радиационного окисления азота. 466.
скорости реакции обмена между CH_2J_2* и J_2. 460.
диссоциации полиморфных модификаций кислот. 2732.
Константы диссоциации роданистоводородного аллиортотолуидина в водно-спиртовых растворах. 840.
нестойкости комплексов ионов кальция, стронция и бария с 1,8-диокси 2-(2-оксиазобензол)-3,6-нафталиндисульфоновой кислотой 2303.
обмена ионов Co^{2+} и Cu^{2+} на кантионитах КУ-2 и РФ. 628.
скорости гидролиза $H_3N:BF_3$. 377.
скорости распада двухатомных молекул, расчет. 573.
скорости реакции перекиси бензоила с дифениламином. 41.
Коррозия атмосферная кадмия, исследование 2249.
железа в растворах солей. 361.
— питтинговая, условия возникновения и развития. 208.
кадмия в 3%-ном растворе NaCl. 2250.
магния и его сплавов в узких зазорах и щелях, скорость. 412.
меди и ее сплавов в зазорах и щелях. 219.
металлов, влияние ионизирующего излучения. 1256.
— системы Mg — Cd. 997.
— системы Tn — Pb. 1253.
— системы Tn — Pb, исследование методом радиоактивных индикаторов. 677.
Коррозия нержавеющих сталей в узких зазорах. 1414.
твердых растворов Cd — Hg. 487.
титана электрохимическая, влияние галоидных ионов. 610.
Коэффициент расширения *н*-парафина $C_{30}H_{62}$, температурный. 1638.
Крекинг кумола. 194.
— этана. 2457.
Кристаллизация полимеров. 96.
— полимеров в процессе пленкообразования. 263.
— твердого раствора. 2253.
Кристаллы, выращивание методом вытягивания и зонной перекристаллизации. 1422.
Критическое состояние при переходах жидкость — пар. 515.
Критические явления в системе триэтиламин — вода. 523.
К пятидесятилетию А. Н. Несмеянова. 1906.

Марганца осадки электролитические, рентгенографическое исследование. 2183.
Метод динамический измерения емкости электродов. 2145.
— измерения масс фаз, применения к исследованию многокомпонентных гетерогенных систем. 1939.
— меченых атомов кинетический, применение для исследования процесса окисления пропилена. 2151.
— молекулярных орбит, применение для расчета производных циклопропана. 2712.
— определения удельной поверхности адсорбентов и мелкодисперсных веществ. 2202.
Методы и техника физико-химического исследования. Автоматические весы для определения упругости пара динамическим методом. 2370.
— — — — Адиабатическая оболочка калориметра 2615.
— — — — Денситометр погружения. 500.
— — — — Калориметрическая бомба для определения теплот реакций между газообразным и конденсированным веществами, вступающими в реакцию при их соприкосновении. 224.
— — — — Колебания температуры в атмосфере водорода и гелия, как следствие выделения летучих веществ из материалов аппаратуры при нагревании. 2110.
— — — — Комбинированный прибор для измерения поверхностного натяжения сплавов легкоплавких металлов. 1880.
— — — — Малогабаритный автоклав с термостатом и перемешивающим устройством. 2372.
— — — — Манометр для измерения давления агрессивных газов. 1653.
— — — — О расчете калориметрического опыта при наличии в главном и конечном периодах опыта побочных процессов с переменной скоростью тепловыделения. 2802.
— — — — Политермический метод исследования фазовых равновесий жидкость — газ при высоких давлениях и температурах. 1151.
— — — — Прибор для измерения электропроводности неводных растворов. 2375.
— — — — Применение проточного счетчика для измерения влагопроницаемости пленок из синтетических материалов при помощи воды, меченной тритием. 943.
Методы и техника физико-химического исследования. Проточный счетчик, работающий при атмосферном давлении. 2805.

— — — — Резервуар для манометра Мак-Леода 727.
— — — — Самокомпенсирующий мембранный манометр. 1655.
— — — — Способ взятия навесок веществ, легко реагирующих с атмосферной влагой. 1438.
— — — — Современные возможности масс-спектрального анализа твердых веществ. 1434.
— — — — Установка для измерения работы переменного тока в калориметрии. 1883.
— — — — Электронная установка для быстрого снятия поляризационных кривых. 2617.
Механизм гидрирования бензохинона на Pt-, Pd- и Ni-катализаторах. 2573.
— гидрирования нитробензола. 852.
— — органических соединений, влияние добавок бромистого калия. 2579.
— катализа, стереохимическое изучение. 2480.
— катодного выделения водорода. 1715.
— кислотного гидролиза этилацетата. 1218.
— коррозии магния и его сплавов в узких зазорах и щелях. 411.
— крекинга этана. 2457.
— образования полихроматных растворов. 2264.
— разрыва C — C связи при окислении *н*-гептана. 2351.
— распада дисульфидов в условиях вулканизации. 1401.
— совместной полимеризации с участием ди- α-хлоракрилового эфира этиленгликоля. 1495.
— термического распада CCl_4 и CH_3Cl. 1365.
— торможения коррозии наложенным извне током. 930.
— электроокисления ацетальдегида. 1770.
Микрокалориметрия, последние достижения. 1161.
Микроструктура простых жидкостей. 1853.
Модификация каучуков мономерами. 789.
— резин мономерами. 981.
Молекулы галогенидов ртути, строение. 20.
Молекулярный вес средний четвертичных солей аминометилированных полигликолевых эфиров алкилфенола. 1263.
Моменты дипольные амино- и диметиламиноацетофенонов. 331.
— дисульфатов. 1976.
— — нафтолов, ацилнафтолов и их метиловых эфиров. 174.
— — нитроанилинов. 2020.
— — нитро- и нитрозофенолов. 2137.
— — *н*-производных диметиланилина. 1517.
Мощность активная озонаторов. 1042. 2362.
— озонаторов. 1780.

Направить все усилия советских физикохимиков на создание материально-технической базы коммунизма. 513.
Напряжения внутренние в электролитических осадках меди. 1345.
— — сурмяных покрытий. 1318.
— пробоя, зависимость от величины разрядного промежутка. 2360.
Натяжение поверхностное адсорбционного микроэлемента. 1566.
— — амальгам щелочных металлов. 219
— — металлов, влияние ангармоничности колебаний ионов. 2601.
— — определение методами висячей и натекающей капли. 771.
— — сплавов Cd — Bi. 1554.
— — Ln, Pb и сплавов Ln — Pb. 125
Обмен изотопный между CHJ* и J_2. 45
— — серой в тиурамах и эфирах дитиокарбаминовых кислот. 2030.
— ионов водорода на ионы калия на катионите КУ-2. 858.
— — бария и водорода на пермутите 589.
— катионами на окисленных целлюлозах 1191.
— катионов через катионитовую мембрану 940.
— между ионами водорода и щелочных металлов в сплавах. 938.
— — одновалетными и двухвалентными ионами в смолах. 1140.
Объем мольный органических соединений, зависимость от температуры. 570.
— сольватных оболочек молекул, определение люминесцентным методом. 2410
— удельный органических соединений. 1281.
— — полимеров. 250.
Озон, взрывная чувствительность к тепловым воздействиям. 649.
— — — смесей с кислородом по отношению к тепловым импульсам. 1209
— диэлектрическая проницаемость. 790
— концентрационные границы распространения пламени в газовых смесях. 1701
— электрохимические свойства. 348.
Окисление бензола в присутствии водяного пара. 863.
— *н*-гептана кислородом. 2351.
— *н*-декана катализированное $Cu(C_{17}H_{35}COO)_2$. 877.
— изопропилбензола в эмульсии. 429.
— кумола эмульсионное, действие стеарата кобальта и озона. 617.
— меди, зависимость от pH растворов. 1560.
— пропана, термодинамический расчет состава продуктов. 2121.
— радиационное азота. 463.
— сульфида натрия в присутствии ингибиторов. 1914.
— углеводородов газообразное, влияние давления. 2687.
— фенола на платиновом вращающемся аноде. 1504.
— формальдегида при высоких температурах. 1695.
— — роль гетерогенных факторов. 2214.
— хлорбензола под действием γ-излучения. 1954.
— циклогексана, изучение процесса методом ингибирования. 1198.
Отражение света от пленок двуокиси титана, зависимость коэффициента от времени сушки пленки. 2296.
Параметры молекул галогенидов ртути. 23.
Пассивация платинового электрода. 1016
Перенапряжение катодного восстановления кислорода. 1625.

ренос электролитический в расплавленных силикатах кобальта. 2748.
сьма в редакцию Влияние внутримолекулярного взаимодействия на молекулярную рефракцию. 1660.
— Влияние ионов SO_4^{2-} на образование катодной пленки при электроосаждении хрома. 1666.
— К вопросу о валентном состоянии ионов хрома в соединениях, образующихся при термическом разложении хромового ангидрида. 503.
— К теории гидратации ионов в водных растворах (по поводу экспериментальных результатов работы Конника и Поулсона). 2631.
— К термодинамике сверхсостояний. 1440.
— Масс-спектрометрическое исследование хлорида натрия и фторида лития с использованием двойной эффузионной камеры. 2822.
— Об изменении формы линии электронного парамагнитного резонанса с температурой в радикалах перекисного типа. 1668.
— Образование озона из продуктов диссоциации CO_2 в тлеющем разряде. 233.
— О вычислении константы скорости термического бимолекулярного распада молекул. 1893.
— О диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерях бинарных жидких систем в критической области. 230.
— О зависимости ширины компонент сверхтонкой структуры от температуры в спектрах электронного парамагнитного резонанса. 1891.
О карбанионном механизме полимеризации под действием γ-лучей. 2636.
— О кинетике обратимой адсорбции кислорода поверхностью некоторых металлов. 2629.
— О кинетическом изотопном эффекте при водородном обмене в жидком аммиаке. 2821.
— О новом методе разделения изотопов. 734.
— О применении смешанных растворителей при разделении изотопов углерода бикарбонатным методом и об использовании изотопного обмена между CO_2 и CO_3^{2-} для разделения изотопов кислорода. 2633.
— О структуре конденсированного в вакууме германия. 1662.
— Радиационный метод получения платинового катализатора. 736.
— Температурный коэффициент скорости коррозии в присутствии ингибиторов. 226.
— Фенолы — ингибиторы коррозии свинца в воде. 228.
Письма в редакцию Электронный парамагнитный резонанс в системе Al(*изо*-C_4H_9) — $Ti(C_5H_5)_2Cl_2$. 2113.
Плавление льда, влияние примесей. 1126.
Пламя, измерение тока насыщения во внешнем конусе. 665.
Плотность органических соединений. 568, 569. 1280.
— производных анилина. 2018.
— растворов нитрозофенолов в бензоле и диоксане. 2137.
— — нитрофенолов в бензоле и диоксане. 2136.
— — твердого меламина в газообразном аммиаке. 1333.
— тройных водных растворов. 2674.
— упаковки цепей полиметилметакрилатов. 335.
Поверхность удельная $NiO - Al_2O_3$ катализаторов. 310.
Полимеризация совместная хлористого винила со стиролом и пентахлорстиролом. 25.
Полимеры, влияние инициаторов и ингибиторов цепных радикальных процессов на механо-химические явления. 656.
—, — структуры на теплопроводность. 1928.
—, изучение совместимости трехкомпонентных смесей. 757
—, исследование полидисперсности методом седиментационного равновесия. 2778.
—, кристаллизация в процессе пленкообразования. 262.
—, прочность взаимной связи в изделиях. 793.
— стеклообразные, влияние молекулярного веса на плотность упаковки цепей. 593.
Полиморфные превращения аммиачной селитры, зависимость скорости превращения от температуры. 636.
Полиэфир эйкозандиола и декаметилендикарбоновой кислоты, рентгенографическое исследование. 2190.
Полиэфиры линейные, рентгеноструктурное исследование. 2076.
Поле электрическое и магнитное, влияние на химическую реакцию в газе. 1189.
Поляризация анодная титана в H_2SO_4. 613.
Полярограф, применение для изучения влияния сильных электролитов на процесс электролиза. 241.
Порядок реакции, изменение с температурой при окислении углеводородов. 642.
Потенциал изобарно-изотермический. Избыточный в системе германий — цинк. 2028.
— нулевого заряда германия. 441.
— — —, определение динамическим методом 2145.
— полуволны марганца. 318.
— стеклянного электрода, зависимость от концентрации адсорбированных ионов. 901.
— хлорного электрода. 1747.
— электродный меди, зависимость от pH. 1560.
φ_1-потенциал ртути, зависимость от концентрации соляной кислоты. 95.
Потенциалы металлов в солевых расплавах. 2607.
— окислительно-восстановительные диофосфатов. 1830.
— электродные сплавов Cd — Sb. 395.

Преломления коэффициенты системы гексаметиленимин — вода. 1812.
— показатель пленок из двуокиси титана. 2297.
Проводимость твердого углекислого натрия. 1808.
Проницаемость диэлектрическая жидкого озона и его растворов в кислороде. 770.
— — нитрозофенолов в бензоле и диоксане. 2137
— — нитрофенолов в бензоле и диоксане. 2136.
— — органических соединений. 1282.
— — производных анилина. 2018.
— — сложных эфиров *о*-гидроксибензойной кислоты. 976.
— полиэтилена для водяного пара, влияние γ-излучения. 1648.

Равновесие адсорбционное. 2729.
— гидролиза иона титра-фторбората. 107.
— жидкость — жидкость в системе гексаметиленимин — вода, вблизи критической точки. 1484.
— жидкость — пар. 2435.
— — — в трехкомпонентных системах, метод расчета. 1353.
— ионообменного процесса на карбоксильных катионитах, константы. 15.
— химическое, расчет констант приближенными методами. 903.
— ClO_2(р — р) $+ e \leftrightarrows ClO^-_2$ (р — р) в водных растворах. 1614.
Равновесия кислотно-основные в безводной уксусной кислоте. 2795
— константы диссоциации воды. 63.
— фазовые в системах, образованных бутиловым спиртом с нормальными гептаном, октаном и нонаном. 1521.
— — — меламин — вода. 1328.
Разложение изотермическое взрывчатых веществ. 2641.
— пропана термическое, роль поверхности в реакции. 2259.
Разряд совместный свинца и олова. 1750.
Распределение молекул в жидкости, расчет функции. 2393.
— температур в колонке при протекании реакций первого порядка. 2073.
Раствор триэтиламин — фенол — вода, изотермы расслаивания. 279.
Растворение железа и алюминия в соляной кислоте, влияние добавок 8-оксихинолина. 2172.
— терефталевой кислоты в растворах вода—аммиак. 2336.
— — — — гексаметиленимин — вода. 2332.
— — себациновой, адитиновой и салициловой кислот в растворах триэтиламин — вода. 2333.
Растворимость арсената серебра. 6.
— — стронция. 5.
— — цинка. 5.
— ацетилена в ацетоне. 2016.
— взаимная в системах метанол — вода — дихлорэтан, дихлорэтан — изопропиловый спирт — вода, *н*-гептан — хлороформ—анилин. 1941.
— газообразного изобутилена в воде. 1409.
— меламина в жидком аммиаке. 1329.
— селената серебра в воде при 25 2366.
— — стронция. 142.
Растворы ацетилена в ацетоне, фазовое поведение. 2012.
— влияние электростатического взаимодействия молекул на термодинамические функции. 381.
— водные электролитов, взаимосвязь между объемными и теплоемкостными свойствами. 294.
— водные, электролитов, влияние взаимодействия ближайших частиц на свойства. 1147.
— жидкие металлические калия с талием и свинца с висмутом, термодинамические свойства. 2429.
— калий — таллий, термодинамические свойства. 1792.
— неводные хлористого водорода, электрохимическое исследование. 2414.
— сопряженные гептан — хлороформ — анилин, состав. 1943.
— твердые золота с серебром и медью, термодинамическое исследование. 342.
— твердые, к теории образования. 78.
— электролитов, термодинамическая интерпретация гидротной теории. 2424.
— эффект диэлектрического насыщения растворителя. 2419.
— эффект упорядочения. 112.
Реакции цепные, кинетический анализ. 1101.
Реакционноспособность производных метакриламида по отношению к радикалам. 1246.
Реакция перекиси бензоила с дифениламином, порядок. 37.
Ректификация, влияние скорости отбора дистиллята на разделительную способность колонн. 161.
Резины, взаимосвязь структуры и свойств. 2081.
Рений, каталитические свойства. 2471.

Самодиффузия коэффициент иона дифосфата в системе вода — электролит — неэлектролит. 1067.
— иона дифосфата в системе вода — электролит — неэлектролит. 1065.
Светорассеяние растворов поли-*п-трет*-бутилфенилметакрилата в ацетоне. 713.
— — фракций полифенилметакриламида в ацетоне. 2767.
Серебра арсенат, произведение растворимости. 5.
Синтез окиси азота, роль закалки в реакции. 559.
— углеводородов из окиси углерода и водорода, роль цепей в процессе. 2451.
Смачиваемость жидкими металлами поверхности тугоплавких окислов. 1238.
Смолы ионообменные, применение в качестве катализаторов органического синтеза. 2467.
Сополимеризация бифункциональных мономеров. 1387.
— метилакрилата и диэфира. 1496.
— метилметакрилата с диэфиром. 1496.
— — с производными метакриламида, константы. 1249.

ненасыщенных полиэфиров с виниловыми мономерами. 249.
— полиэфиров с виниловыми мономерами, определение констант. 554.
полидиэтиленгликольфумарата со стиролом, акрилонитрилом, метилметакрилатом и винилацетатом. 1449.
стирола с диэфиром. 1497.
бенты, ускоренный метод определения поверхности. 204.
бция водорода дисперсными сплавами палладий — медь. 1393.
ионов меди и кобальта на катионите РФ. 629.
— серебра стеклом. 897.
целлюлозой в процессе ее термического распада. 1418.
ектры ИК 2-ациламинов пиридина. 2099.
— — пиримидина и бензатиозола. 2100.
— тиадиазола. 2106.
— 2-бензолсульфонамидов пиридина и пиримидина. 2101.
— *n*-диоксапиридозина и его Na-соли. 1827.
— диэтилбарбитуровой кислоты и ее солей. 1826.
— диоксибиакридилов. 884.
— диоксихиноксалина и его солей. 1824.
— окисленных целлюлоз 1193. 1194.
— производных диазолона и триазолона. 304.
— производных тиазола. 303.
— сахарина, его Na-соли, альбуцида и уросульфона 1826.
— солей 2-пиридона. 1821.
— солей 4-пиридона. 1822.
— целлюлозы в процессе вискозного производства. 1909.
— циануровой кислоты и ее солей. 1825.
— поглощения растворов ароматических аминов в органических кислотах. 717.
— — — йодного олова. 2211.
— *n*-производных диметиланилина. 1517.
— УФ 2-ациламинов пиридина. 2101.
— — тиазолата пиримидина. 2103.
Спектры УФ. диоксибиакридилов. 886.
— — производных тиазола. 305.
Сплав алюминий — серебро, рентгенографическое исследование. 1736.
— золото — олово, рентгенографическое исследование. 1735.
— олово — висмут, рентгенографическое исследование. 1732.
— олово — цинк, рентгенографическое исследование. 1734.
Сплавы германий — цинк, термодинамические свойства. 2025.
— свинца и олова, жидкие, термодинамические свойства. 2245.
— — — — термодинамические свойства. 2245.
Сродство к протону молекул воды, CH_3OH и C_2H_5OH. 1098.
— молекулы аммиака к протону. 1269.
— к электрону атома серы. 2067.
— — атомов галогенов, серы и радикала CN. 2064.
Стабилизаторы концентрации электронов. 2241.
Стекло, применение в качестве электролита при исследовании термодинамических свойств натрия. 2339.
Строение диоксибиакридилов. 891.
— дисульфидов. 1976.
— молекул $HgBr_2$ и HgJ_3. 22.
— молекулы $HgCl_2$. 21.
— солей оксипроизводных гетероциклического ряда. 1819.
Стронция арсенат произведения растворимости. 4.
—селенат, термодинамические свойства. 141.
Структура вулканизатов каучука, изменение под действием азотной кислоты. 447.
— растворов йодистого калия в метиловом спирте. 1047.
— силикагелей, алюмогелей и алюмосиликагелей, влияние условий приготовления. 923.
— NiO — Al_2O_3 катализаторов. 310.

Таутомерия ацилированных гетероциклических аминов. 2096.
—меркаптопроизводных тиазола, тиадиазола и триазола. 302.
— производных гетероциклических соединений. 1819.
Твердость длительная, метод физико-химического анализа. 2222.
Текстура осадков цинка, влияние поверхностноактивных веществ. 669.
Теплосодержания $TiSi_2$, TiSi и Ti_5Si_3. 1801.
Теплоемкость молярная $CdCl_2$ и CdJ_2. 1576.
— нитрофенолов и нитроанизолов. 970.
— системы NaOH — H_2O. 1087.
Теплопроводность полимеров. 1928.
— смеси H_2, Cl_2 и HCl, зависимость от состава. 2179.
Теплота адсорбции *н*-алканов на силикагелях. 389.
— — водорода на ионных решетках. 2230.
— — в электронной теории хемосорбции. 1129.
— образования селената стронция и его водных ионов. 144.
— —,определение методом измерения теплового потока. 83.
— осаждения Ag_2SeO_4. 2368.
— разбавления H_2SeO_4. 2367.
— разложения H_2O. 2090.
— растворения $SrCl_2 \cdot 6H_2O$. 144.
— смешения интегральная в системе Pb — Sn. 2247.
Теплоты гидратации катионов с различной электронной конфигурацией. 1597.
— диссоциации паров воды на гидроксил и водород. 59.
— испарения дифференциальные в системе H_2O — SO_3. 1276.
— образования H_2Se и D_2Se. 722.
— — кристаллических соединений, содержащих литий. 1689.
— — кристаллогидратов и аммиакатов галогенидов кадмия. 1952.
— — сложных гидратов и аммиакатов солей натрия в твердой фазе. 1465.

— — — — — солей натрия, общие формулы для расчета. 1463.
— — соединений в системе $H_2O—SO_3$. 1277.
— растворения в системе $NaOH — H_2O$. 1087.
— смачивания силикагелей метиловым спиртом и *н*-гептаном. 71.
— — силикагеля и кварца водой. 66.
— смешения в системе $H_2O — SO_3$, дифференциальные. 1276.
— сорбции ионов Co^{2+} и Cu^{2+} на катионатах КУ-2 и РФ. 628.
Термодинамика кристаллических катализаторов. 2524.
Термодинамические свойства соединений кадмия, приближенные формулы для расчета, 1951.
— — — лития, приближенные формулы для расчета. 1657.
Торможение движения газовых пузырьков поверхностноактивными веществами. 1681.

Уравнение плотности двойных водных растворов. 683.
— ректификационной колонны, вывод. 161.
— скорости испарения жидкостей в условиях вынужденной конвекции. 920.
— состояния для пропана, изобутана и неопентана. 607.
— — для пропилена. 662.
— — реального газа, выраженное через T и V. 1221.
— — фреона-41. 993.
Уровни вращательной энергии двухатомных молекул в $^3\Pi$ состоянии. 1289.
Упругость кислорода над V_2O_5. 182.
— паров жидкого метана. 326.

Фазовые переходы, влияние примесей. 1126.
Фазы газовые, условия сосуществования. 2040.
— метастабильные, теория превращений. 1859.
Ферменты с точки зрения теории мультиплетов. 2492.
Формальдегид, распад при высоких температурах. 1698.
Фотоинициирование окисления пропана в присутствии аммиака и сероводорода. 1337.
Фотокатализаторы, отравление нитросоединениями. 1071.
Фотолиз смеси аммиака и кислорода. 1339.
— — пропана с кислородом. 1340.
— — сероводорода и кислорода. 1341.
— H_2O_2 в щелочных средах. 1806.
Фотосинтез, роль структурных ансамблей в процессе. 2053.
Фторопласт-3, кристаллизация при растяжении. 266.
Фторопласт-4, кристаллизация при растяжении. 264.
Функция кислотности системы диэтиловый эфир — BF_3. 1030.
— распределения, неравновесная. 578.
Хемосорбция метанола силикагелями. 1534.
—, теория. 156.
—, электронная, теория. 1129.

Хлорофилл, темновое и фотохимическ взаимодействие с хлористым олов 2740.
Хроматография газов, влияние приро газа носителя. 1309.
Хроника. Александр Абрамович Жухов кий (К 50-летию со дня рождени 738.
—. Алексей Александрович Баландин (К 6 летию со дня рождения). 504.
—. Андрей Владимирович Киселев (К 50-л тию со дня рождения).
—. Борис Васильевич Ерофеев (К 50-л тию со дня рождения).
—. Всесоюзное совещание по теории пр цессов хромирования. 1157.
—. Георгий Митрофанович Панченко (К 50-летию со дня рождения 1674.
—. Михаил Исаакович Темкин (К 50-л тию со дня рождения). 507.
Работа физико-химической секции VI Менделеевского съезда по общей прикладной химии. 1895.
—. Сергей Александрович Вознесенск (Некролог). 234.
—. Сергей Васильевич Горбачев (К 6 летию со дня рождения). 2115.
—. Третья Украинская республиканска конференция по физической хими 1671.
—. Федор Федорович Волькенштейн (50-летию со дня рождения). 167

Цинка арсенат, произведение раствор мости. 4.
— окись, влияние примесей на каталит ческие свойства. 2442.
— электролитическое выделение в пр сутствии малых количеств сурьмы кобальта. 1324.

Числа переноса иона натрия в твердо углекислом натрии. 1809.

Э. д. с. концентрационных цепей. 1794.
— цепи стекло |HCl (*x*) |AgCl, Ag. 186
— цепи Na | стекло | сплав Na+Cd. 234
— цепи Na |стекло| сплав Na + Pb. 234
— элемента Na(Hg) | раствор | AgJ — A 1740.
Экстракция, теория процесса. 74.
Электрод германиевый, емкость. 441.
— диффузионный, жидкостный. 50.
— — жидкостный, теория. 437.
—стеклянный, водородная функция. 186
— —, ионно-обменная теория. 1923.
— — натриевый, поведение в раствора азотнокислого серебра. 893.
Электродные процессы в перемешиваемы средах. 2586.
Электрокапиллярные кривые на ртути. 9
Электрокристаллизация никеля в условия переменного тока. II. 2128.
— — при наложении переменного тока 1982.
Электролиз бихромата калия. 2264.
Электролиты, напряжение разложения. 137.
Электроокисление ацетальдегида. 1769.

ктроосаждение кадмия, влияние органических веществ на процесс. 2668.
ктроотрицательности галогенов. 422.
ктропроводность «аномальная» в растворах. 1602.
в системе аллиловое горчичное масло — хинолин. 1918.
кремнеземистых пленок на стекле. 1374.
применение для изучения каталитических реакций. 2564.
растворов, измерение безэлектродным способом. 2007.
стекол при кристаллизации. 1726.
стекол системы $Li_2O - SiO_2$. 1492.
эквивалентная, зависимость от η и D среды. 550.
ектросинтез озона, кинетические закономерности. 1935
окиси азота в разряде. 1618.
ектрохимическая защита, металлов, расчет. 1111.
иссия электронов при коррозии металлов. 288.
ергии атомизации бинарных карбидов, нитридов и окислов Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta и W. 1456.
образования свободные H_2Se и D_2Se. 725.
— соединений кадмия, свободные. 1952.
свободные парциальные и смешения в системе K — Tl. 1794.
связи поверхности металлических катализаторов с водородом и дейтерием. 828.
связей H — X и D — X, X — O, S, Se, Te. 725.
активации вязкого течения метилового спирта. 1050.
— — — — стекол. 545.
— — катодного восстановления кислорода. 1630.
— — распада η-фазы Cu — Si. 1598.
— — реакции взаимодействия двуокиси азота с метаном. 1878.
— — — восстановления ZrJ металлическим цирконием. 806.
— — — гидролиза $H_3N : BF_3$. 379.
— — — окисления формальдегида. 2219.
— — — перекиси бензоила с дифениламином. 41.
— — — разложения озона. 2311.
— диссоциации молекул O_2 и N_2. 1456.
— — связи R — H, где R = C_2H, NH_2, OH, C_6H_5, CH_3O, C_2H_5. 1098.
— ионной решетки хлористого аммония, влияние водородной связи. 1269.
— образования соединений лития свободная. 1689.
— разрыва C — H связи в пропане и пропилене. 538.
— реакции гидролиза иона тетрафторбората, стандартная, свободная. 110.
— свободная равновесия $1/2\ Cl_2 + e \rightleftarrows Cl^-$. 1747.
— связи поверхности Ni-, Fe-, Pt-, Pd-катализаторов с водородом. 2050.
— сопряжения. 534.
— сублимации углерода. 1456.
Энтальпия в системе медь — висмут. 1135.
— образования карбида циркония. 1458.
— равновесия $1/2\ Cl_2 + e \rightleftarrows Cl^-$. 1747.
— смешения в системе германий — цинк. 2028.
— CdJ_2. 1579.
Энтропии гидратации катионов с различной электронной конфигурацией. 1547.
— парциальная и смешения в системе K—Tl. 1794.
— активации гидролиза $H_3N : BF_3$. 379.
— в системе медь — висмут. 1135.
— газообразных одноатомных ионов, расчет. 328.
— равновесия $1/2\ Cl_2 + e \rightleftarrows Cl^-$. 1747.
— селенат-иона в водном растворе. 2368.
— селената серебра. 2368.
— селената стронция и селенат-иона в водном растворе. 145.
— смешения избыточная в системе германий — цинк. 2028.
— $CdCl_2$ и CdJ. 1577.
Эффект Сцилларда — Чалмерса в хроматах и бихроматах при облучении γ-квантами. 405.

СОДЕРЖАНИЕ

А. И. Сербинов. Тепловой взрыв и изотермическое разложение взрывчатых веществ. I 2641
А. М. Сухотин и К. М. Карташова. Изучение пассивного железного электрода путем измерения его емкости динамическим методом 2649
В. В. Соснин, О. В. Травин и Е. Н. Ярхо. О температурной зависимости скорости десульфурации чугуна шлаками системы CaO — Al_2O_3— SiO_2. 2652
Д. Г. Кнорре, В. Л. Пикаева и Н. М. Эмануэль. О влиянии скорости зарождения активных центров на кинетику цепных реакций с вырожденным разветвлением и квадратичным обрывом цепей 2660
Г. А. Емельяненко, Е. Я. Байбарова и В. П. Галушко. Исследование влияния некоторых органических веществ на процесс электроосаждения кадмия. 2668
Э. А. Гюннер. Уравнение плотности тройных водных растворов 2674
М. И. Винник, Р. С. Рябова и Н. М. Чирков. Кинетика и механизм реакций в средах концентрированных сильных кислот. II. 2677
А. С. Бадриан, Н. С. Ениколопян и М. С. Фурман. О роли давления при газофазном окислении углеводородов 2687
Л. О. Апельбаум и М. И. Темкин. Кинетика разложения аммиака на платине при низких давлениях 2697
Ю. Б. Каган, А. Н. Башкиров, Е. В. Камзолкина и А. Я. Розовский. Кинетика превращений окиси углерода в присутствии железных катализаторов 2706
Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич и А. Л. Чистяков. Расчет методом молекулярных орбит некоторых производных циклопропенил-катиона 2712
А. И. Зебрева, Е. Ф. Сперанская и М. Т. Козловский. Электрохимические исследования медно-кадмиевых амальгам 2715
И. К. Прохорова и Г. А. Богданов. Исследование кинетики катализа H_2O_2 в присутствии Na_2WO_4+ $SrCl_2$. I 2721
Л. И. Кристалик. Адсорбционное равновесие и кинетика при взаимодействии адсорбированных на металле атомов через поверхностный электронный газ 2729
С. С. Уразовский, И. П. Котляренко и А. И. Курисько. О различии констант диссоциации полиморфных модификаций кислот в неводных растворах. 2732
И. И. Дилунг и Б. Я. Даин. Спектрофотометрическое исследование темновых и фотохимических взаимодействий хлорофилла *a* с хлористым оловом. 2740
О. А. Есин и Г. А. Тетерин. Электролитический перенос в расплавленных силикатах кобальта. 2748
В. И. Лозгачев. Метод изотопного обмена для измерения давления насыщенного пара и коэффициента диффузии. I 2755
В. Н. Цветков и В. Г. Алдошин. Светорассеяние и вязкость растворов фракций полифенилметакриламида в ацетоне 2767
Н. П. Беляев и Л. И. Полежаева. Дилатометрическое исследование систем $Pb_3(PO_4)_2$—$BaTiO_3$, $Ba_3(PO_4)_2$— $PbTiO_3$ 2770
Б. И. Броуштейн, В. Ф. Юдин и О. С. Луковский. Термодинамические свойства элементарного йода 2773
С. Я. Френкель, А. В. Топчиев, Б. А. Крендель, Ю. Я. Гольдфарб и Л. М. Пырков. Исследование полидисперсности полимеров методом неустановившегося седиментационного равновесия. I. . 2778
С. С. Кирилюк и С. П. Мискиджьян. Электролитическая диссоциация некоторых роданистых аллиламинов в различных растворителях . . . 2786
[Г. М. Оксенгендлер] и Э. П. Гендриков. Исследование в области цис-транс-изомерии тиоиндигоидов. 2791
А. М. Шкодин и Л. И. Каркузаки. Кислотно-основные равновесия в безводной уксусной кислоте. I 2795

Методы и техника физико-химического исследования

А. Ф. Воробьев. О расчете калориметрического опыта при наличии в главном и конечном периодах его побочных процессов с переменной скоростью тепловыделения 2802
Э. Э. Финкель и К. В. Чмутов. Проточный счетчик, работающий при атмосферном давлении 2805

Дискуссия

Е. М. Скобец. К вопросу об анализе полярографических волн 2807
Н. И. Кобозев, В. Б. Евдокимов, И. А. Зубович, И. В. Крылова, В. П. Лебедев, А. Н. Мальцев, Л. И. Некрасов и Т. А. Поспелова. О явлениях сверхпарамагнетизма в разведенных адсорбционных слоях и твердых растворах 2811

Письма в редакцию

Ф. С. Якушин, Ю. Г. Дубинский, Е. А. Яковлева и А. И. Шатенштейн. О кинетическом изотопном эффекте при водородном обмене в жидком аммиаке 2821
П. А. Акишин, Л. Н. Горохов и Л. Н. Сидоров. Масс-спектрометрическое исследование хлорида натрия и фторида лития с использованием двойной эффузионной камеры 2822

Из истории физической химии

Е. А. Будрейко. Из истории возникновения и развития теории электролитической диссоциации 2824
Содержание тома XXXIII 2827
Авторский указатель к XXXIII тому за 1959 г. 2944
Предметный указатель к XXXIII тому за 1959 г. 2860

CONTENTS

A. I. Serbinov. Thermal Explosion and Isothermal Decomposition of Explosives. I. 2641
A. M. Sukhotin and K. M. Kartashova. Investigation of the Passive Iron Electrode by Dynamic Measurement of Its Capacitance 2649
V. V. Sosnin, O. V. Travin and E. N. Yarkho. Temperature Dependence of the Rate of Desulfuration of Cast Iron by Slags of the System $CaO - Al_2O - SiO_2$. 652
D. G. Knorre, V. L. Pikaeva, N. M. Emanuel'. Effect of the Rate of Generation of Active Centers on the Kinetics of Chain Reactions with Degenerate Branching and Quadratic Breaking 2660
G. A. Emel'yanenko, E. Ya. Baibarova, V. P. Galushko. A Study of the Effect of Some Organic Substances on the Cadmium Electrodeposition Process. 2668
E. A. Gyunner. Equation for the Density of Ternary Aqueous Solutions 2674
M. I. Vinnik, R. S. Ryabova, N. M. Chirkov. Kinetics and Mechanism of Reactions in Strong Acid Media. II. 2677
A. S. Badrian, N. S. Enikolopyan, M. S. Furman. On the Part Played by Pressure in the Gaseous Phase Oxidation of Hydrocarbons 2687
L. O. Apel'baum, M. I. Temkin. Kinetics of the Low Pressure Decomposition of Ammonia on Platinum 2697
Yu. B. Kagan, A. N. Bashkirov, E. V. Kamzolkina, A. Ya. Rozovskiĭ. Kinetics of Carbon Monoxide Conversion in the Presence of Iron Catalyst. 2706
D. A. Bochvar, I. V. Stankevich, A. L. Chistyakov. Calculation of Some Cyclopropenyl - Cation Derivatives by the MO Method . . . 2712
A. I. Zebreva, E. F. Speranskaya and M. T. Kozlovskiĭ. Electrochemical Study of Copper-Cadmium Amalgams 2715
I. K. Prokhorova and G. A. Bogdanov. A Kinetic and Electroconductivity Study of the H_2O_2 Reaction Catalyzed by $Na_2WO_4 + SrCl_2$ . . 2721
L. I. Krishtalik. Adsorption Equilibrium and Kinetics in the Interaction of Adsorbed Atoms through a Surface Electronic Gas 2829

S. S. Urazovskiĭ, I. P. Kotlyarenko and A. J. Kurisko. On the Difference in the Dissociation Constants of Polymorphous Modifications of Acids in Non-Aqueous Solutions 2732
I. I. Dilung and B. Ya. Daĭn. Spectrophotometric Investigation of the Dark and Photochemical Interaction of Chlorophyll and Tin Chloride . . . 2740
O. A. Esin and G. A. Teterin. Electrolytic Transfer in Molten Cobalt Silicates. 2748
V. I. Lozgachev. Isotopic Exchange Method for Measuring Saturated Vapor Pressure and Diffusion Coefficients 2755
V. N. Tsvetkov and V. G. Aldoshin. Light Scattering and Viscosity of Acetone Solutions of Polyphenylmethacrylamide Fractions 2767
I. N. Belyaev and L. I. Polezhaeva. Dilatometric Investigation of the Systems $Pb_3(PO_4)_2$— $BaTiO_3$ and $Ba_3(PO_4)_2$— $PbTiO_3$ 2770
B. I. Brounshtein, B. F. Yudin and O. S. Lukovskiĭ. The Thermodynamic Properties of an Elementary Gas 2773
S. Ya. Frenkel', A. V. Topchiev, B. A. Krenkel', Yu. Ya. Goldfarb and L. M. Pyrkov. Investigation of the Polydispersity of Polymers by the Method of Non-Established Sedimentation Equilibrium. I. . 2778
S. S. Kirilyuk and S. P. Miskidzh'yan. Electrolytic Dissociation of Some Allylamine Thiocyanates in Various Solvents 2786
G. M. Oksengendler, E. P. Gendrikov. Studies in the Cis-Trans Isomerism of Thioindigoides. 2791
A. M. Shkodin and L. I. Karkuzaki. Acid—Base Equilibrium in Anhydrous Acetic Acid. 2795

Experimental Methods and Techniques

A. F. Vorob'ev. On the Calculation of a Calorimetric Experiment with Side Processes with Varying Heat Evolution in the Main and Final Periods of the Run 2802
E. E. Finkel' and K. V. Chmutov. A Flow Counter Functioning under Atmospheric Pressure. 2805

Discussion

E. M. Skobets. On the Analysis of Polarographic Waves 2807
N. I. Kobozev, V. B. Evdokimov, I. A. Zubovich, I. V. Krylova, V. P. Lebedev, A. I. Mal'tsev, L. I. Nekrasov and T. A. Pospelova. On Superparamagnetic Effects in Dilute Adsorption Layers and Solid Solutions. 2811

Communications to the Editor

F. S. Yakushin, Yu. G. Dubinskiĭ, E. A. Yakovleva and A. I. Shatenshtein. On the Kinetic Isotope Effect on Hydrogen Exchange in Liquid Ammonia 2821
P. A. Akishin, L. N. Gorokhov and L. N. Sidorov. A Mass Spectroscopic Study of Sodium Chloride and of Lithium Fluoride with the Aid of the Double Effusion Camera 2822

Miscellany

E. A. Budreiko. From the History of the Origin and Development of Electrolytic Dissociation Theories 2824

Технический редактор *Н. А. Колгурина*

Т-13654 Подписано к печати 22/XII 1959 г. Печ. л. 19,86 Уч.-изд. л. 24,1
Формат бумаги 70×108¹/₁₆ Бум. л. 7¹/₄ Зак. 2336 Тираж 3560 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

22 руб. 50 коп.

НОВЫЕ ЖУРНАЛЫ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

В 1960 году Сибирское отделение Академии наук СССР приступает к изданию пяти новых журналов:

ГЕОЛОГИЯ И ГЕОФИЗИКА

12 номеров в год *Цена на год — 180 руб.*

ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ МЕХАНИКИ И ТЕХНИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

4 номера в год *Цена на год — 60 руб.*

ЖУРНАЛ СТРУКТУРНОЙ ХИМИИ

4 номера в год *Цена на год — 60 руб.*

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

4 номера в год *Цена на год — 60 руб.*

СИБИРСКИЙ МАТЕМАТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

4 номера в год *Цена на год — 60 руб.*

В журналах будут публиковаться оригинальные статьи теоретического и экспериментального характера, содержащие результаты научных работ в соответствующей профилю журнала области знания. На страницах журналов найдут место обзорные и дискуссионные статьи, краткие сообщения и др.

Новые журналы рассчитаны на научных и инженерно-технических работников, преподавателей высшей школы, аспирантов, студентов старших курсов.

Подписка на новые журналы Сибирского отделения АН СССР принимается в пунктах подписки Союзпечати, почтамтах, конторах и отделениях связи, общественными уполномоченными на предприятиях, в учреждениях, научно-исследовательских институтах и учебных заведениях.

Подписка принимается также магазинами «Академкнига» и конторой «Академкнига» по адресу:

Москва, К-12, Б. Черкасский пер., 2/10

«АКАДЕМКНИГА»